

PCT/JP01/04038

日 本 国 特 許 庁 15.05.01
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2000年 7月27日

REC'D 29 JUN 2001

WIPO PCT

出 願 番 号
Application Number:

特願2000-226632

出 願 人
Applicant(s):

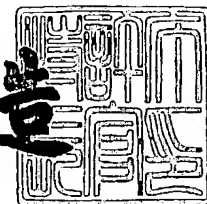
三井化学株式会社

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2001年 6月 1日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3051320

【書類名】 特許願

【整理番号】 Y0A779-010

【提出日】 平成12年 7月27日

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

【住所又は居所】 山口県玖珂郡和木町和木六丁目 1 番 2 号 三井化学株式会社内

【氏名】 森 亮 二

【発明者】

【住所又は居所】 山口県玖珂郡和木町和木六丁目 1 番 2 号 三井化学株式会社内

【氏名】 木 津 巧 一

【発明者】

【住所又は居所】 山口県玖珂郡和木町和木六丁目 1 番 2 号 三井化学株式会社内

【氏名】 瀧 本 和 幸

【特許出願人】

【識別番号】 000005887

【氏名又は名称】 三井化学株式会社

【代理人】

【識別番号】 100081994

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴 木 俊一郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100103218

【弁理士】

【氏名又は名称】 牧 村 浩 次

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014535

特2000-226632

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9710873

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 プロピレン・ α -オレフィン共重合体組成物およびその成形体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

<A>

(1) 135℃のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.01~10dl/gの範囲にあり、

(2) プロピレンとプロピレン以外の炭素数2~20の α -オレフィンから選ばれた少なくとも1種との共重合体であって、 α -オレフィン含量が1.5mol%~10mol%である

プロピレン・ α -オレフィン共重合体<A>20~95重量%と、

(B1) エチレンと、炭素数4~20の α -オレフィンとの共重合体であって、

(i) エチレンから誘導される構成単位(a)の含量が50~70モル%、炭素数4~20の α -オレフィンから誘導される構成単位(b)の含量が30~50モル%であり、

(ii) 密度が0.863g/cm³以下であり、

(iii) 135℃デカリン中で測定される極限粘度 $[\eta]$ が0.1~10.0dl/gであり、

(iv) 示差走査型熱量計(DSC)で測定したガラス転移温度が-60℃以下であって、結晶化度が1%以下であり、

(v) ¹³C-NMRスペクトルにおけるT $\alpha\alpha$ に対するT $\alpha\beta$ の強度比(T $\alpha\beta$ /T $\alpha\alpha$)が0.5以下であり、

(vi) ¹³C-NMRスペクトルおよび下記一般式(1)

$$B \text{ 値} = [P_{0E}] / (2 \cdot [P_E] - [P_0]) \quad \dots (1)$$

(式中、 $[P_E]$ は共重合体中のエチレンから誘導される構成単位の含有モル分率であり、 $[P_0]$ は共重合体中の α -オレフィンから誘導される構成単位の含有モル分率であり、 $[P_{0E}]$ は共重合体中の全ダイアド(dyad)連鎖に対するエチレン・ α -オレフィン連鎖数の割合である。)

から求められる B 値が 0.9 ~ 1.5 である関係を満たす

エチレン・ α -オレフィン共重合体 (B1)、および

(B2) (a) エチレンと、(b) 炭素数 3 ~ 20 の α -オレフィン、環状オレフィン及び環状ポリエン系化合物からなる群から選ばれる少なくとも 1 つの化合物との共重合体であって、

(i) 密度が $0.870 \sim 0.895 \text{ g/cm}^3$ の範囲にあり、

(ii) 190°C 、 2.16 kg 荷重におけるメルトフローレートが $0.3 \sim 50 \text{ g/10分}$ の範囲にあり、

(iii) 示差走査型熱量計 (DSC) で測定した吸熱曲線における最大ピーク位置の温度 (T_m) と密度 (d) とが、 $T_m < 400 \times d - 250$ で示される関係を満足するエチレン系共重合体 (B2)

からなる組成物 (B) であって、当該組成物総量を 100 重量%とした場合に、

(B1) が 1 ~ 50 重量%、(B2) が 50 ~ 99 重量%の割合で配合されてなるエチレン・ α -オレフィン系共重合体組成物 (B) 5 ~ 80 重量%と

からなることを特徴とするプロピレン・ α -オレフィン共重合体組成物。

【請求項 2】

上記プロピレン・ α -オレフィン共重合体 (A) は、プロピレンの *triad* 連鎖でみたミクロアイソタクチシティが 0.8 以上の範囲にあるものである請求項 1 に記載のプロピレン・ α -オレフィン共重合体組成物。

【請求項 3】

上記プロピレン・ α -オレフィン共重合体 (A) は、GPC による分子量分布 (M_w/M_n) が 6 以下である請求項 1 または 2 に記載のプロピレン・ α -オレフィン共重合体組成物。

【請求項 4】

上記プロピレン・ α -オレフィン共重合体 (A) は、ガラス転移温度 T_g が -10°C 以下のものである請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 つに記載のプロピレン・ α -オレフィン共重合体組成物。

【請求項 5】

エチレン・ α -オレフィン共重合体 (B1) の密度 d_1 とエチレン系共重合体 (

B 2> の密度 d_2 との比(d_2/d_1)が1.05以下であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1つに記載のプロピレン・ α -オレフィン共重合体組成物。

【請求項6】

弾性率の温度依存性を測定したとき、プロピレン・ α -オレフィン共重合体<A>のガラス転移温度に起因する減衰率のピークと、前記エチレン・ α -オレフィン系共重合体組成物のガラス転移温度に起因する減衰率のピークとが存在し、かつ両ピークが分離していることを特徴とする請求項1～5のいずれか1つに記載のプロピレン・ α -オレフィン共重合体組成物。

【請求項7】

請求項1～6のいずれか1つに記載のプロピレン・ α -オレフィン共重合体組成物からなる成形体。

【請求項8】

成形体がシートあるいはフィルムである請求項7に記載の成形体。

【請求項9】

成形体がフィラメントである請求項7に記載の成形体。

【請求項10】

成形体が医療用容器またはチューブである請求項7に記載の成形体。

【請求項11】

成形体が輸液用容器またはチューブである請求項7に記載の成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】

本発明は、特に輸液用容器などの医療用容器を成形するのに適したプロピレン・ α -オレフィン共重合体組成物に関するものである。

【0002】

【発明の技術的背景】

従来、ポリプロピレン樹脂の柔軟性を向上させる目的で、ポリプロピレン樹脂にエチレン・プロピレン共重合体、エチレン・ブテン共重合体などのエラストマーを改質剤として配合する手法がよく知られている。

しかしながら、ポリプロピレン樹脂にエラストマーを配合すると、樹脂の耐熱性、透明性が低下してしまうため、エラストマーの配合量には制限があった。また、たとえばポリプロピレン樹脂成形品などの樹脂成形品には、常温での耐衝撃性だけではなく、低温での耐衝撃性が要求される場合がある。低温衝撃性は、常温での耐衝撃性と必ずしも一致するものではなく、このような低温衝撃性を高めるためには、改質剤として柔らかいゴムを使うことが考えられるが、このような柔らかいゴムをポリプロピレン樹脂に配合すると成形体の耐熱性、透明性を損なうことになり、上記と同じ問題を抱えることになる。

【0003】

特開平6-192500号公報には、ポリプロピレン重合体に特定の性状を有するエチレン・ α -オレフィン共重合体を配合することによって、剛性と耐衝撃性の物性バランスのよい組成物を得ることが開示されているが、この組成物では、柔軟性が不足し、また透明性と低温衝撃強度のバランスに関して不充分であり、改良が求められていた。

【0004】

【発明の目的】

本発明は、上記のような従来技術に伴う問題を解決しようとするものであって、ポリプロピレン樹脂の柔軟性と、耐熱性、耐衝撃性をバランスよく改質でき、特に輸液用容器あるいは医療用容器を成形するのに適したプロピレン系重合体組成物を提供することを目的としている。

【0005】

【発明の概要】

本発明に係るプロピレン・ α -オレフィン共重合体組成物は、

<A>

(1) 135℃のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.01~10dl/gの範囲にあり、

(2) プロピレンとプロピレン以外の炭素数2~20の α -オレフィンから選ばれた少なくとも1種との共重合体であって、 α -オレフィン含量が1.5mol%~10mol%である

プロピレン・ α -オレフィン共重合体〈A〉20～95重量%と、

〈B〉

(B1)エチレンと、炭素数4～20の α -オレフィンとの共重合体であって、

(i)エチレンから誘導される構成単位(a)の含量が50～70モル%、炭素数4～20の α -オレフィンから誘導される構成単位(b)の含量が30～50モル%であり、

(ii)密度が 0.863 g/cm^3 以下であり、

(iii)135℃デカリン中で測定される極限粘度 $[\eta]$ が $0.1\sim 10.0\text{ dl/g}$ であり、

(iv)示差走査型熱量計(DSC)で測定したガラス転移温度が -60°C 以下であって、結晶化度が1%以下であり、

(v) ^{13}C -NMRスペクトルにおける $T_{\alpha\alpha}$ に対する $T_{\alpha\beta}$ の強度比($T_{\alpha\beta}/T_{\alpha\alpha}$)が0.5以下であり、

(vi) ^{13}C -NMRスペクトルおよび下記一般式(1)

$$B\text{値} = [P_{0E}] / (2 \cdot [P_E] [P_0]) \quad \dots (1)$$

(式中、 $[P_E]$ は共重合体中のエチレンから誘導される構成単位の含有モル分率であり、 $[P_0]$ は共重合体中の α -オレフィンから誘導される構成単位の含有モル分率であり、 $[P_{0E}]$ は共重合体中の全ダイアド(dyad)連鎖に対するエチレン・ α -オレフィン連鎖数の割合である。)

から求められるB値が $0.9\sim 1.5$ である関係を満たす

エチレン・ α -オレフィン共重合体〈B1〉、および

(B2)(a)エチレンと、(b)炭素数3～20の α -オレフィン、環状オレフィン及び環状ポリエン系化合物からなる群から選ばれる少なくとも1つの化合物との共重合体であって、

(i)密度が $0.870\sim 0.895\text{ g/cm}^3$ の範囲にあり、

(ii)190℃、2.16kg荷重におけるメルトフローレートが $0.3\sim 50\text{ g/10分}$ の範囲にあり、

(iii)示差走査型熱量計(DSC)で測定した吸熱曲線における最大ピーク位置の温度(T_m)と密度(d)とが、 $T_m < 400 \times d - 250$ で示される関係を

満足するエチレン系共重合体(B2)

からなる組成物〈B〉であって、当該組成物総量を100重量%とした場合に、
(B1)が1～50重量%、(B2)が50～99重量%の割合で配合されてなるエチレン・ α -オレフィン系共重合体組成物〈B〉5～80重量%と
からなることを特徴としている。

【0006】

本発明の好ましい態様においては、上記プロピレン・ α -オレフィン共重合体
〈A〉は、プロピレンのt r i a d連鎖でみたマイクロアイソタクチシティーが0
・8以上の範囲にあり、さらに、上記共重合体〈A〉は、GPCによる分子量分
布(M_w/M_n)が6以下であり、ガラス転移温度 T_g が -10°C 以下であるこ
とが望ましい。

【0007】

本発明に係る前記記載のエチレン・ α -オレフィン共重合体〈B1〉の密度 d_1
とエチレン系共重合体〈B2〉の密度 d_2 との比(d_2/d_1)が1.05以下であることが
望ましい。

本発明のプロピレン・ α -オレフィン共重合体組成物において弾性率の温度依
存性を測定したとき、プロピレン・ α -オレフィン共重合体〈A〉のガラス転移
温度に起因する減衰率のピークと、エチレン・ α -オレフィン系共重合体組成物
〈B〉のガラス転移温度に起因する減衰率のピークとが存在し、かつ両ピークが
分離していることが好ましい。

【0008】

【発明の具体的説明】

以下、本発明に係るプロピレン・ α -オレフィン共重合体組成物およびその成
形体について具体的に説明する。

まず本発明に係るプロピレン・ α -オレフィン共重合体について説明する。

プロピレン・ α -オレフィン共重合体〈A〉

本発明では、下記のような特性を有する特定のプロピレン・ α -オレフィン共
重合体〈A〉が用いられる。このプロピレン・ α -オレフィン共重合体〈A〉は
、下記の特性を有していればプロピレン系ブロック共重合体であっても、プロピ

レン系ランダム共重合体であってもよいが、好ましくはプロピレンランダム系共重合体である。

【0009】

このプロピレン・ α -オレフィン系共重合体〈A〉のメルトフローレート（MFR；ASTM D1238、230℃、2.16kg荷重下）は、0.1～400g/10分、好ましくは0.1～200g/10分である。

このようなMFR値のプロピレン・ α -オレフィン共重合体からは、流動性に優れ、大型品も成形することができるようなプロピレン・ α -オレフィン共重合体組成物が得られる。なおMFR値が400g/10分を超えるプロピレン・ α -オレフィン共重合体から形成される組成物は耐衝撃性（IZ衝撃強度）に劣ることがある。

【0010】

このプロピレン・ α -オレフィン共重合体〈A〉は、 α -オレフィンとして、プロピレン以外の炭素数2～20の α -オレフィンを少なくとも1種以上含有しており、該共重合体における α -オレフィン含量は1.5mol%～10mol%、より好ましくは1.5～8mol%である。

プロピレン以外の炭素数2～20の α -オレフィンとしては、具体的にたとえば、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-ヘキサドデセン、4-メチル-1-ペンテンなどが挙げられ、中でもエチレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンが好ましい。

【0011】

また上記プロピレン・ α -オレフィン共重合体〈A〉の135℃のデカリン中で測定される極限粘度 $[\eta]$ が0.001～10dl/g、好ましくは0.5～6dl/g、さらに好ましくは1.0～4dl/gの範囲にあり、極限粘度がこのような範囲にあると、良好な流動性を示し、このプロピレン・ α -オレフィン共重合体〈A〉を他の成分と配合し易く、また得られた組成物から機械的強度に優れた成形品が得られる傾向がある。

【0012】

さらに、上記プロピレン・ α -オレフィン共重合体〈A〉のGPCによる分子

量分布 (M_w/M_n) は6以下、より好ましくは1.5～5であることが望ましい。

分子量分布 (M_w/M_n) が6を超えるものであると、透明性が悪化する虞れがあるためである。

【0013】

加えて、上記プロピレン・ α -オレフィン共重合体〈A〉は、示差走査型熱量計によって測定されるガラス転移温度 T_g が -10°C 以下、好ましくは -13°C 以下であることが望ましい。 T_g がこれより高いものであると、柔軟性が低下する虞れがあるためである。

また、上記プロピレン・ α -オレフィン共重合体〈A〉において、示差走査型熱量計によって測定される融点 T_m が $70 < T_m < 155 - 5.5(100 - P)$ (式中 P は共重合体のプロピレン成分含量 (mol%) であり、好ましくは $90 < T_m < 155 - 5.5(100 - P)$ (式中 P は共重合体のプロピレン成分含量 (mol%) である。) の範囲にあることが望ましく、融点 T_m がこのような範囲にあると透明性、耐ブロッキング性に優れたものとなる傾向にある。

【0014】

また上記プロピレン・ α -オレフィン共重合体〈A〉において、プロピレンの *triad* 連鎖でみたマイクロアイソタクティシティーが0.8以上、より好ましくは0.85以上の範囲にあることが望ましく、マイクロアイソタクティシティーがこのような範囲にあると結晶化速度が速く、加工性に優れるものとなる傾向にある。

【0015】

ここで *triad* 連鎖でみたマイクロアイソタクティシティー (以下、トリアドタクティシティー、または *mm* 分率とも称する。) について説明する。

このプロピレン・ α -オレフィン共重合体〈A〉のトリアドタクティシティー (*mm* 分率) は、該共重合体の ^{13}C -NMR スペクトルおよび下記の一般式 (2) により、頭-尾結合したプロピレン単位3連鎖部の第2単位目の側鎖メチル基の強度 (面積) 比として求められる。

$$\text{mm分率(\%)} = \text{PPP(mm)} / \{ \text{PPP(mm)} + \text{PPP(mr)} + \text{PPP(rr)} \} \quad \dots (2)$$

(式中、PPP(mm)、PPP(mr)、PPP(rr)は、それぞれ ^{13}C -NMRスペクトルの下記シフト領域で観察される頭-尾結合したプロピレン単位3連鎖部の第2単位目の側鎖メチル基の面積である。)

【0016】

【表1】

第1領域 21.0~21.9ppm	第2領域 20.3~21.0ppm	第3領域 19.5~20.3ppm
PPP(mm)	PPP(mr)	PPP(rr)

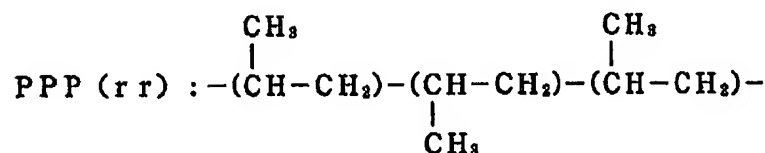
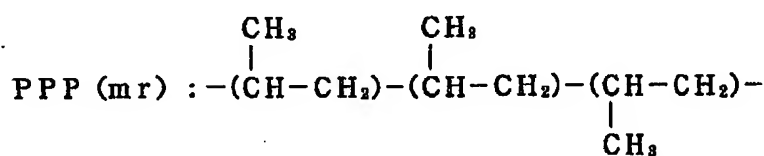
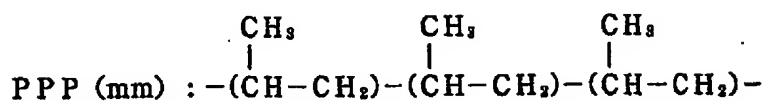
表中、Pはプロピレンから導かれる単位を示す。

【0017】

このようなPPP(mm)、PPP(mr)、PPP(rr)は、それぞれ下記構造の頭-尾結合したプロピレン3単位連鎖を示す。

【0018】

【化1】



【0019】

なおメチル炭素領域内(19~23ppm)では、上記のような頭-尾結合プロピレン3連鎖中のプロピレン単位の側鎖メチル基以外にも、下記のような他の連鎖中のプロピレン単位の側鎖メチル基ピークが観測される。mm分率を求める際には、このようなプロピレン単位3連鎖に基づかないメチル基のピーク面積を下

記のように補正する。なお以下、Eはエチレンから導かれる単位を示す。

【0020】

①第2領域内では、プロピレン同士が頭-尾結合したPPE3連鎖中の第2単位(プロピレン単位)目の側鎖メチル基に由来するピークが観測される。

このメチル基ピークの面積は、PPE連鎖中の第2単位(プロピレン単位)のメチン基(30.6 ppm 付近で共鳴)のピーク面積から求めることができる。

②第3領域内では、EPE3連鎖中の第2単位(プロピレン単位)目の側鎖メチル基に由来するピークが観測される。

【0021】

このメチル基ピーク面積は、EPE連鎖中の第2単位(プロピレン単位)のメチン基(32.9 ppm 付近で共鳴)のピーク面積から求めることができる。

③第2領域および第3領域内では、プロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体中に少量含まれる、下記部分構造(i)、(ii)および(iii)で示されるような位置不規則単位中のメチル基C~E'に由来するピークが観察される。

【0022】

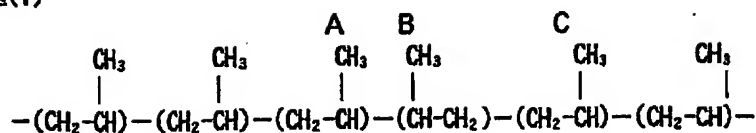
第2領域では、メチル基Cピーク、メチル基Dピークおよびメチル基D'ピークが観測され、第3領域では、メチル基Eピークおよびメチル基E'ピークが観測される。

なお位置不規則単位(i)~(iii)中のメチル基中、メチル基Aピークおよびメチル基Bピークは、それぞれ17.3 ppm、17.0 ppmで観測され、第1~3領域内では観測されない。

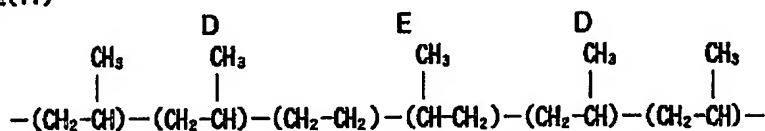
【0023】

【化 2】

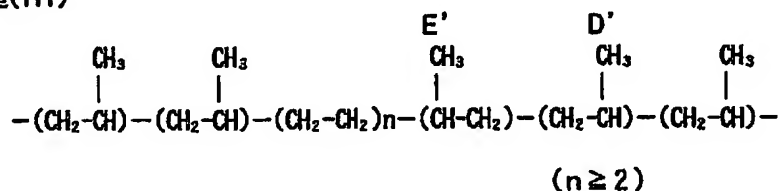
構造(i)



構造(ii)



構造(iii)



【 0 0 2 4 】

メチル基Cのピーク面積は、隣接するメチン基（31.3 ppm 付近で共鳴）のピーク面積より求めることができる。

メチル基Dのピーク面積は、構造(ii)のαβメチレン炭素に基づくピーク（34.3 ppm 付近および34.5 ppm 付近）のピーク面積の和の1/2より求めることができる。

【 0 0 2 5 】

メチル基D'のピーク面積は、構造(iii)のメチル基E'に隣接するメチン基に基づくピーク（33.3 ppm 付近）の面積より求めることができる。

メチル基Eのピーク面積は、隣接するメチン炭素（33.7 ppm 付近）のピーク面積より求めることができる。

メチル基E'のピーク面積は、隣接するメチン炭素（33.3 ppm 付近）のピーク面積より求めることができる。

【 0 0 2 6 】

したがってこれらのピーク面積を第2領域および第3領域の全ピーク面積より差し引くことにより、頭-尾結合したプロピレン単位3連鎖中の第2プロピレン単位の側鎖メチル基のピーク面積を求めることができる。

なおスペクトル中の各炭素ピークは、文献 (Polymer, 30, 1350 (1989)) を参考にして帰属することができる。

【 0 0 2 7 】

このようなプロピレン・ α -オレフィン共重合体の製造の際には、触媒として、例えば公知のチタン系触媒、またはメタロセン系触媒を用いて製造することができるが、特にこれらに限定されるものではない。

ここでメタロセン系触媒を用いた場合の製造について簡単に説明する。

このメタロセン系触媒としては、たとえば

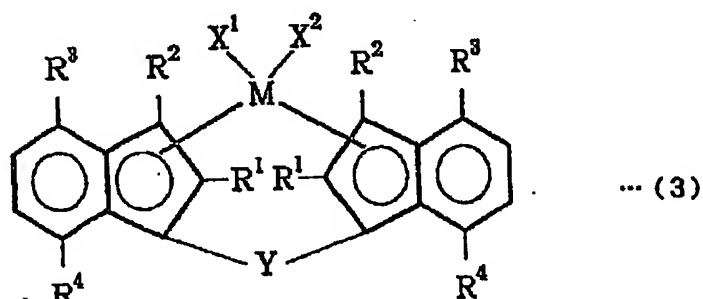
【 I 】 下記式 (3) で示される遷移金属化合物と、

【 II 】 【 II-a 】 有機アルミニウムオキシ化合物、および／または

【 II-b 】 前記遷移金属化合物 【 I 】 と反応してイオン対を形成する化合物と、必要に応じて 【 III 】 有機アルミニウム化合物とから形成される触媒が挙げられる。

【 0 0 2 8 】

【 化 3 】



【 0 0 2 9 】

式中、Mは周期律表第IVa、Va、VIa族の遷移金属であり、具体的には、チタニウム、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステンであり、好ましくはチタニウム、ジルコニウム、ハフニウムであり、特に好ましくはジルコニウムである。

置換基 R^1 および R^2

R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有基、酸素

含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基である。

【0030】

具体的に、ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられ、炭素数1～20の炭化水素基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、シクロヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシル、ノルボルニル、アダマンチルなどのアルキル基、ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基、ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアリールアルキル基、フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ピフェニル、ナフチル、メチルナフチル、アントラセニル、フェナントリルなどのアリール基などが挙げられ、ハロゲン化炭化水素基としてはこれら炭化水素基がハロゲン原子で置換された基が挙げられる。

【0031】

またメチルシリル、フェニルシリルなどのモノ炭化水素置換シリル、ジメチルシリル、ジフェニルシリルなどのジ炭化水素置換シリル、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、トリシクロヘキシルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、メチルジフェニルシリル、トリトリルシリル、トリナフチルシリルなどのトリ炭化水素置換シリル、トリメチルシリルエーテルなどの炭化水素置換シリルのシリルエーテル、トリメチルシリルメチルなどのケイ素置換アルキル基、トリメチルフェニルなどのケイ素置換アリール基などのケイ素含有置換基、ヒドロキシ基、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどのアルコキシ基、フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、ナフトキシなどのアリロキシ基、フェニルメトキシ、フェニルエトキシなどのアリールアルコキシ基などの酸素含有置換基、前記含酸素化合物の酸素がイオウに置換したイオウ含有基、アミノ基、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジブチルアミノ、ジシクロヘキシルアミノなどのアルキルアミノ基、フェニル

アミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノ、ジナフチルアミノ、メチルフェニルアミノなどのアリールアミノ基またはアルキルアリールアミノ基などの窒素含有基、

ジメチルフォスフィノ、ジフェニルフォスフィノなどのフォスフィノ基などのリン含有基が挙げられる。

【0032】

R^1 としては、これらのうちでも水素原子、メチル基、炭素数2～6の炭化水素基、芳香族基などが好ましく、特にメチル基、炭素数2～6の炭化水素基が好ましい。

R^2 としては、これらのうち水素原子、炭化水素基が好ましく、特に水素原子が好ましい。

【0033】

置換基 R^3

R^3 は炭素数1～20の炭化水素基、そのハロゲン原子、ケイ素含有基で置換された基であり、中でも炭素数3～20の2級または3級アルキル基または芳香族基であることが望ましい。

具体的には、2級または3級アルキル基としては、i-プロピル、i-ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、1,2-ジメチルプロピル、2,3-ジメチルブチル、iso-ペンチル、tert-ペンチル、ネオペンチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、4-メチルシクロヘキシル、iso-ヘキシル、ノルボルニル、アダマンチルなどが挙げられ、

芳香族基としては、フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ピフェニル、 α -または β -ナフチル、メチルナフチル、アントラセニル、フェナントリル、ベンジルフェニル、ピレニル、アセナフチル、フェナレニル、アセアントリレニル、テトラヒドロナフチル、インダニル、ピフェニリルなどのアリール基、ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピル、トリルメチルなどのアリールアルキル基などが挙げられ、これらは2重結合、3重結合を含んでいてもよい。

【0034】

これらの基は、 R^1 で示したようなハロゲン原子、ケイ素含有基などで置換されていてもよい。

置換基 R^4

R^4 は水素原子または炭素数 1 ～ 2 0 のアルキル基である。

アルキル基としては、具体的に、メチル、エチル、*n*-プロピル、*i*-プロピル、*n*-ブチル、*i*-ブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、ペンチル、ヘキシル、シクロヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシル、ノルボルニル、アダマンチルなどの鎖状アルキル基および環状アルキル基が挙げられる。

【 0 0 3 5 】

これらの基は、 R^1 で示したようなハロゲン原子、ケイ素含有基で置換されていてもよい。

X^1 および X^2

X^1 および X^2 は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ～ 2 0 の炭化水素基、炭素数 1 ～ 2 0 のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基またはイオウ含有基である。

【 0 0 3 6 】

具体的に、ハロゲン原子、酸素含有基、炭素数 1 ～ 2 0 の炭化水素基、炭素数 1 ～ 2 0 のハロゲン化炭化水素基は、前記 R^1 と同様である。

イオウ含有基としては、前記 R^1 で示された基とともにさらにメチルスルホネート、トリフルオロメタンスルホネート、フェニルスルホネート、ベンジルスルホネート、*p*-トルエンスルホネート、トリメチルベンゼンスルホネート、トリイソブチルベンゼンスルホネート、*p*-クロルベンゼンスルホネート、ペンタフルオロベンゼンスルホネートなどのスルホネート基、メチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンゼンスルフィネート、*p*-トルエンスルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネート、ペンタフルオロベンゼンスルフィネートなどスルフィネート基が挙げられる。

【 0 0 3 7 】

Y

Y は、炭素数 1 ～ 2 0 の 2 価の炭化水素基、炭素数 1 ～ 2 0 の 2 価のハロゲン

化炭化水素基、2 価のケイ素含有基、2 価のゲルマニウム含有基、2 価のスズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^5-$ 、 $-P(R^5)-$ 、 $-P(O)(R^5)-$ 、 $-BR^5-$ または $-AlR^5-$ [ただし R^5 は水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1～20 の炭化水素基、炭素数 1～20 のハロゲン化炭化水素基] を示し、具体的には、

メチレン、ジメチルメチレン、1,2-エチレン、ジメチル-1,2-エチレン、1,3-トリメチレン、1,4-テトラメチレン、1,2-シクロヘキシレン、1,4-シクロヘキシレンなどのアルキレン基、ジフェニルメチレン、ジフェニル-1,2-エチレンなどのアリールアルキレン基などの炭素数 1～20 の 2 価の炭化水素基、

クロロメチレンなどの上記炭素数 1～20 の 2 価の炭化水素基をハロゲン化したハロゲン化炭化水素基、メチルシリレン、ジメチルシリレン、ジエチルシリレン、ジ(n-プロピル)シリレン、ジ(i-プロピル)シリレン、ジ(シクロヘキシル)シリレン、メチルフェニルシリレン、ジフェニルシリレン、ジ(p-トリル)シリレン、ジ(p-クロロフェニル)シリレンなどのアルキルシリレン、アルキルアリールシリレン、アリールシリレン基、テトラメチル-1,2-ジシリル、テトラフェニル-1,2-ジシリルなどのアルキルジシリル、アルキルアリールジシリル、アリールシリル基などの 2 価のケイ素含有基、

上記 2 価のケイ素含有基のケイ素をゲルマニウムに置換した 2 価のゲルマニウム含有基、

上記 2 価のケイ素含有基のケイ素をスズに置換した 2 価のスズ含有基置換基などであり、

R^5 は、前記 R^1 と同様のハロゲン原子、炭素数 1～20 の炭化水素基、炭素数 1～20 のハロゲン化炭化水素基である。

【0038】

このうち 2 価のケイ素含有基、2 価のゲルマニウム含有基、2 価のスズ含有基であることが好ましく、さらに 2 価のケイ素含有基であることが好ましく、このうち特にアルキルシリレン、アルキルアリールシリレン、アリールシリレンであることが好ましい。

以下に上記一般式(3)で表される遷移金属化合物を具体的に例示する。

【0039】

rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2,7-ジメチル-4-エチルインデニル) } ジル
コニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2,7-ジメチル-4-n-プロピルインデニル) }
ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル) }
ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2,7-ジメチル-4-n-ブチルインデニル) } ジ
ルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2,7-ジメチル-4-sec-ブチルインデニル) }
ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2,7-ジメチル-4-t-ブチルインデニル) } ジ
ルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2,7-ジメチル-4-n-ペンチルインデニル) }
ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2,7-ジメチル-4-n-ヘキシルインデニル) }
ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2,7-ジメチル-4-シクロヘキシルインデニル
) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2,7-ジメチル-4-メチルシクロヘキシルイン
デニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2,7-ジメチル-4-フェニルエチルインデニル
) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2,7-ジメチル-4-フェニルジクロルメチルイ
ンデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2,7-ジメチル-4-クロロメチルインデニル)
} ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2,7-ジメチル-4-トリメチルシリレンメチル
インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2,7-ジメチル-4-トリメチルシロキシメチル
インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジエチルシリレン-ビス {1- (2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル) }
ジルコニウムジクロリド、

rac-ジ (i-プロピル) シリレンビス {1- (2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデ
ニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジ (n-ブチル) シリレンビス {1- (2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニ
ル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジ (シクロヘキシル) シリレンビス {1- (2,7-ジメチル-4-i-プロピルイ
ンデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-メチルフェニルシリレンビス {1- (2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニ
ル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-メチルフェニルシリレンビス {1- (2,7-ジメチル-4-t-ブチルインデニル
) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジフェニルシリレンビス {1- (2,7-ジメチル-4-t-ブチルインデニル) }
ジルコニウムジクロリド、

rac-ジフェニルシリレンビス {1- (2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)
} ジルコニウムジクロリド、

rac-ジフェニルシリレンビス {1- (2,7-ジメチル-4-エチルインデニル) } ジ
ルコニウムジクロリド、

rac-ジ (p-トリル) シリレンビス {1- (2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニ
ル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジ (p-クロロフェニル) シリレンビス {1- (2,7-ジメチル-4-i-プロピル
インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレンビス {1- (2-メチル-4-i-プロピル-7-エチルインデニル
) } ジルコニウムジプロミド

rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2,7-ジメチル-4-i-プロピル-1-インデニル)
ジルコニウムジメチル、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2,7-ジメチル-4-i-プロピル-1-インデニル)

ジルコニウムメチルクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-*i*-プロピル-1-インデニル)
ジルコニウム-ビス {1-(トリフルオロメタンスルホナト)、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-*i*-プロピル-1-インデニル)
ジルコニウム-ビス {1-(*p*-フェニルスルフィナト)、

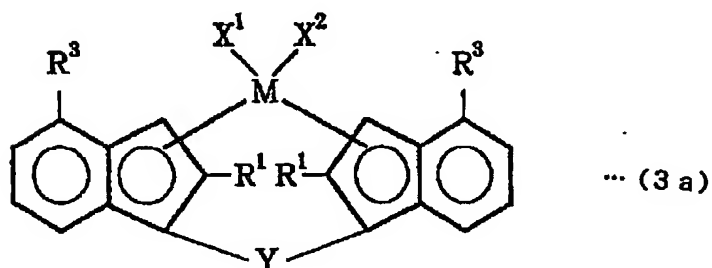
rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-フェニル-4-*i*-プロピル-7-メチル-1-イン
デニル)ジルコニウムジクロリドなど。

【0040】

本発明では、上記のような式(3)で示される遷移金属化合物のうち、下記式
(3a)で示される遷移金属化合物を好ましく用いることができる。

【0041】

【化4】



【0042】

(式中、M、X¹、X²、R¹、R³、Yは式(3)と同じであるが、好ましくはR¹は水素原子、メチル基または芳香族基である。)

このような式(3a)で示される好ましい遷移金属化合物を以下に例示する。

rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(4-フェニル-1-インデニル) ジルコニウム
ジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-フェニルインデニル) } ジル
コニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-(α -ナフチル) インデニル)
} ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-(β -ナフチル) インデニル)

} ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-(1-アントラセニル)インデニル

) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-(2-アントラセニル)インデニル

) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-(9-アントラセニル)インデニル

) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-(9-フェナントリル)インデニル

) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-(p-フルオロフェニル)インデニル)
} ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-(ペンタフルオロフェニル)イン
デニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-(p-クロロフェニル)インデニル
} } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-(m-クロロフェニル)インデニル
} } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-(o-クロロフェニル)インデニル
} } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-(o,p-ジクロロフェニル)フェ
ニル-1- インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-(p-ブロモフェニル)インデニル
} } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-(p-トリル) -1- インデニル) } ジ
ルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-(m-トリル) -1- インデニル) } ジ
ルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-(o-トリル) -1- インデニル) } ジ
ルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-(o,o'-ジメチルフェニル)-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-(p-エチルフェニル)インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-(p-i-プロピルフェニル)インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-(p-ベンジルフェニル)インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-(p-ビフェニル)インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-(m-ビフェニル)インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-(p-トリメチルシリレンフェニル) インデニル)) ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-(m-トリメチルシリレンフェニル)-1-インデニル)) ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-フェニル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジエチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジ-(i-プロピル) シリレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジ-(n-ブチル) シリレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジシクロヘキシルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジフェニルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニルインデニル) } ジル

コニウムジクロリド、

rac-ジ (p-トリル) シリレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニルインデニル) }

ジルコニウムジクロリド、

rac-ジ (p-クロロフェニル) シリレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-メチレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-エチレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルゲルミレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルスタニレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジブロミド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジメチル、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムメチルクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムクロリド SO_2Me 、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムクロリド OSO_2Me 、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニルインデニル) } チタニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニルインデニル) } ハフニウムジクロリドなど。

【 0 0 4 3 】

上記のうちでも R^1 がメチル基である化合物が好ましい。

また上記の式(3 a)において、 R^1 は炭素数 2 ～ 6 の炭化水素基であり、 R^3 は炭素数 6 ～ 1 6 のアリール基である遷移金属化合物も好ましく用いられる。
このような好ましい化合物を以下に例示する。

rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4-フェニルインデニル) } ジルコ
ニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (α-ナフチル) インデニル)
} ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (β-ナフチル) インデニル)
} ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (2-メチル-1-ナフチル) イン
デニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (5-アセナフチル) インデニル
} } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (9-アントラセニル) インデニ
ル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (9-フェナントリル) インデニ
ル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (o-メチルフェニル) インデニ
ル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (m-メチルフェニル) インデニ
ル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (p-メチルフェニル) インデニ
ル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (2,3-ジメチルフェニル) イン
デニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (2,4-ジメチルフェニル) イン
デニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (2,5-ジメチルフェニル) イン
デニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (2,4,6-トリメチルフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (o-クロロフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (m-クロロフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (p-クロロフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (2,3-ジクロロフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (2,6-ジクロロフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (3,5-ジクロロフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (2-ブロモフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (3-ブロモフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (4-ブロモフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (4-ビフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (4-トリメチルシリレンフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-n-プロピル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-n-プロピル-4- (α -ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-n-プロピル-4- (β -ナフチル) インデニル) }

ル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-n-プロピル-4- (2-メチル-1-ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-n-プロピル-4- (5-アセナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-n-プロピル-4- (9-アントラセニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-n-プロピル-4- (9-フェナントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-i-プロピル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-i-プロピル-4- (α -ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-i-プロピル-4- (β -ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-i-プロピル-4- (2-メチル-1-ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-i-プロピル-4- (5-アセナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-i-プロピル-4- (9-アントラセニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-i-プロピル-4- (9-フェナントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-s-ブチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-s-ブチル-4- (α -ナフチル) インデニル) } } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-s-ブチル-4- (β -ナフチル) インデニル) } } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-s-ブチル-4- (8-メチル-9-ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-s-ブチル-4- (5-アセナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-s-ブチル-4- (9-アントラセニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-s-ブチル-4- (9-フェナントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-n-ペンチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-n-ペンチル-4- (α -ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-n-ブチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-n-ブチル-4- (α -ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-n-ブチル-4- (β -ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-n-ブチル-4- (2-メチル-1-ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-n-ブチル-4- (5-アセナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-n-ブチル-4- (9-アントラセニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-n-ブチル-4- (9-フェナントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-i-ブチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-i-ブチル-4- (α -ナフチル) インデニル

) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-i-ブチル-4- (β -ナフチル) インデニル

) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-i-ブチル-4- (2-メチル-1-ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-i-ブチル-4- (5-アセナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-i-ブチル-4- (9-アントラセニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-i-ブチル-4- (9-フェナントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-ネオペンチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-ネオペンチル-4- (α -ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-n-ヘキシル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-n-ヘキシル-4- (α -ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (α -ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (9-アントラセニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (9-フェナントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジフェニルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジフェニルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (α -ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジフェニルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (9-アントラセニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジフェニルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (9-フェナントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジフェニルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (4-ピフェリニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-メチレン-ビス {1- (2-エチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-メチレン-ビス {1- (2-エチル-4- (α -ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-エチレン-ビス {1- (2-エチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-エチレン-ビス {1- (2-エチル-4- (α -ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-エチレン-ビス {1- (2-n-プロピル-4- (α -ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルゲルミレン-ビス {1- (2-エチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルゲルミレン-ビス {1- (2-エチル-4- (α -ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルゲルミレン-ビス {1- (2-n-プロピル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルスタニレン-ビス {1- (2-エチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルスタニレン-ビス {1- (2-エチル-4- (α -ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルスタニレン-ビス {1- (2-n-エチル-4- (9-フェナントリル) イン

デニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルスタニレン-ビス {1- (2-n-プロピル-4-フェニルインデニル) }

ジルコニウムジクロリドなど。

【 0 0 4 4 】

本発明では、上記のような化合物においてジルコニウム金属をチタニウム金属、ハフニウム金属、バナジウム金属、ニオブ金属、タンタル金属、クロム金属、モリブデン金属、タングステン金属に置き換えた遷移金属化合物を用いることもできる。

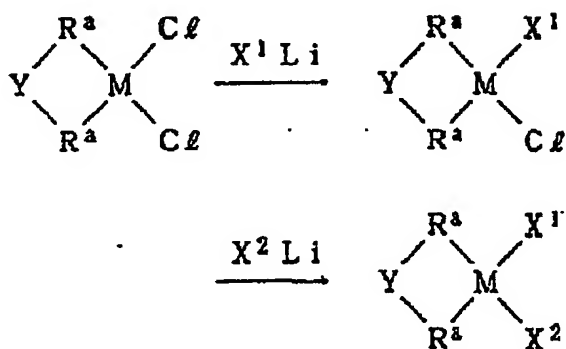
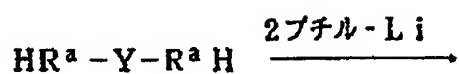
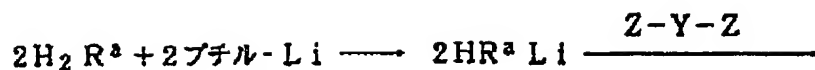
前記遷移金属化合物は、通常ラセミ体としてオレフィン重合用触媒成分として用いられるが、R型またはS型を用いることもできる。

【 0 0 4 5 】

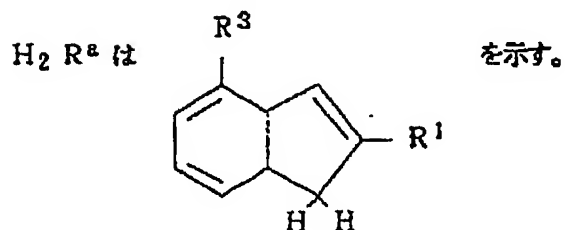
上記のような本発明に係る遷移金属化合物は、Journal of Organometallic Chem. 288(1985)、第63～67頁、ヨーロッパ特許出願公開第0,320,762号明細書および実施例に準じて、たとえば式(3a)で示される化合物は下記のようにして製造することができる。

【 0 0 4 6 】

【化5】



ただし、ZはCl、Br、I、o-トシル基を示し、



【0047】

本発明で用いられる触媒を形成する [II-a] 有機アルミニウムオキシ化合物は、従来公知のアルミノキサンであってもよく、また特開平2-78687号公報に例示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

従来公知のアルミノキサンは、たとえば下記のような方法によって製造することができる。

(1) 吸着水を含有する化合物あるいは結晶水を含有する塩類、たとえば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和

物、塩化第 1 セリウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して反応させる方法。

(2) ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中で、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に直接水、氷あるいは水蒸気を作用させる方法。

(3) デカン、ベンゼン、トルエンなどの媒体中でトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に、ジメチルスズオキシド、ジブチルスズオキシドなどの有機スズ酸化物を反応させる方法。

【 0 0 4 8 】

なお該アルミノキサンは、少量の有機金属成分を含有してもよい。また回収された上記のアルミノキサンの溶液から溶媒あるいは未反応有機アルミニウム化合物を蒸留して除去した後、溶媒に再溶解あるいはアルミノキサンの貧溶媒に懸濁させてもよい。

アルミノキサンを調製する際に用いられる有機アルミニウム化合物としては、具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリ*n*-ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ*sec*-ブチルアルミニウム、トリ*tert*-ブチルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム、

トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウムなどのトリシクロアルキルアルミニウム、

ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリドなどのジアルキルアルミニウムハライド、

ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのジアルキルアルミニウムハイドライド、

ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド、

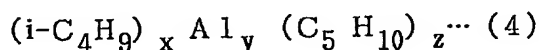
ジエチルアルミニウムフェノキシドなどのジアルキルアルミニウムアリーロキ

シドなどが挙げられる。

【0049】

これらのうち、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、トリメチルアルミニウムが特に好ましい。

また、アルミノキサンを調製する際に用いられる有機アルミニウム化合物として、下記一般式で表されるイソプレニルアルミニウムを用いることもできる。



(式中、x、y、zは正の数であり、 $z \geq 2x$ である。)

上記のような有機アルミニウム化合物は、単独であるいは組合せて用いることができる。

【0050】

アルミノキサンの溶液または懸濁液に用いられる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメンなどの芳香族炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素、ガソリン、灯油、軽油などの石油留分あるいは上記芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素のハロゲン化物とりわけ、塩素化物、臭素化物などの炭化水素溶媒が挙げられる。その他、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類を用いることもできる。これらの溶媒のうち特に芳香族炭化水素または脂肪族炭化水素が好ましい。

【0051】

本発明で用いられる触媒を形成する前記遷移金属化合物[I]と反応してイオン対を形成する化合物[II-b]としては、特開平1-501950号公報、特開平1-502036号公報、特開平3-179005号公報、特開平3-179006号公報、特開平3-207703号公報、特開平3-207704号公報、US-547718号公報などに記載されたルイス酸、イオン性化合物およびカルボラン化合物を挙げることができる。

【0052】

ルイス酸としては、トリフェニルボロン、トリス(4-フルオロフェニル)ボロ

ン、トリス (p-トリル) ボロン、トリス (o-トリル) ボロン、トリス (3,5-ジメチルフェニル) ボロン、トリス (ペンタフルオロフェニル) ボロン、 $MgCl_2$ 、 Al_2O_3 、 $SiO_2-Al_2O_3$ などが例示できる。

イオン性化合物としては、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、トリn-ブチルアンモニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、フェロセニウムテトラ (ペンタフルオロフェニル) ボレートなどが例示できる。

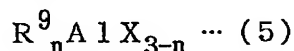
【0053】

カルボラン化合物としては、ドデカボラン、1-カルバウンデカボラン、ビスn-ブチルアンモニウム (1-カルベドデカ) ボレート、トリn-ブチルアンモニウム (7,8-ジカルバウンデカ) ボレート、トリn-ブチルアンモニウム (トリデカハイドライド-7-カルバウンデカ) ボレートなどが例示できる。

上記のようなイオン対を形成する化合物 [II-b] は、2種以上組合せて用いることができる。

【0054】

本発明において、触媒を形成する際に必要に応じて用いられる有機アルミニウム化合物 [III] は、たとえば下記一般式 (5) で示される。



(式中、 R^9 は炭素数 1~12 の炭化水素基であり、X はハロゲン原子または水素原子であり、n は 1~3 である。)

上記一般式 (5) において、 R^9 は炭素数 1~12 の炭化水素基例えばアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基であるが、具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、トリル基などである。

【0055】

このような有機アルミニウム化合物 [III] としては、具体的には以下のような化合物が挙げられる。

トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリ(2-エチルヘキシル)アルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム、

イソプレニルアルミニウムなどのアルケニルアルミニウム、

ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジイソプロピルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジメチルアルミニウムブロミドなどのジアルキルアルミニウムハライド、

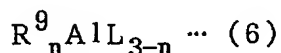
メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、イソプロピルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド、

メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、イソプロピルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジブロミドなどのアルキルアルミニウムジハライド、

ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのアルキルアルミニウムハイドライドなど。

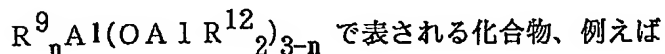
【0056】

また有機アルミニウム化合物 [III] は、下記一般式 (6) で示されてもよい。



(式中、 R^9 は上記と同様であり、 L は $-OR^{10}$ 基、 $-OSiR^{11}_3$ 基、 $-OAlR^{12}_2$ 基、 $-NR^{13}_2$ 基、 $-SiR^{14}_3$ 基または $-N(R^{15})AlR^{16}_2$ 基であり、 n は 1~2 であり、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} および R^{16} はメチル基、エチル基、イソプロピル基、イソブチル基、シクロヘキシル基、フェニル基などであり、 R^{13} は水素原子、メチル基、エチル基、イソプロピル基、フェニル基、トリメチルシリル基などであり、 R^{14} および R^{15} はメチル基、エチル基などである。)

このような有機アルミニウム化合物のなかでは、



$\text{Et}_2\text{AlOAlEt}_2$ 、 $(\text{iso-Bu})_2\text{AlOAl}(\text{iso-Bu})_2$ などが好ましい。

【0057】

上記一般式(5)および(6)で表される有機アルミニウム化合物の中では、一般式 R^9_3Al で表される化合物が好ましく、特にRがイソアルキル基である化合物が好ましい。

本発明で用いられるメタロセン系触媒は、上記のような成分[I]、成分[II-a] (または成分[II-b]) および必要に応じて成分[III] を不活性炭化水素溶媒中またはオレフィン溶媒中で混合することにより調製することができる。

【0058】

上記のようなメタロセン系触媒を調製する際には、上記成分[I]、成分[II] および成分[III] のうち少なくとも一種を、顆粒状あるいは微粒子状の微粒子担体に、担持させて固体状触媒を形成してもよい。

担体としては多孔質酸化物が好ましく、たとえば SiO_2 、 Al_2O_3 などの無機担体を用いることができる。またエチレン、プロピレン、1-ブテンなどの α -オレフィン、あるいはスチレンを主成分として生成される重合体または共重合体などの有機担体を用いることもできる。

【0059】

また本発明で用いられる触媒は、プロピレン、エチレン、1-ブテンなどのオレフィンあるいはこれらと他のオレフィン類などが予備重合されていてもよい。

なお本発明で用いられるオレフィン重合用触媒は、上記のような各成分以外にもオレフィン重合に有用な他の成分、たとえば触媒成分としての水なども含むことができる。

【0060】

本発明で用いられるプロピレン・ α -オレフィン共重合体は、上記のようなメタロセン系触媒の存在下に、プロピレンと α -オレフィンとを、最終的に上記のような特性を有するように共重合させることによって製造することができる。重合は懸濁重合、溶液重合などの液相重合法あるいは気相重合法いずれにおいても実施できる。

【0061】

重合は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。さらに重合を反応条件の異なる2段以上に分けて行うことも可能である。

得られるプロピレン・ α -オレフィン共重合体の分子量は、重合系に水素を存在させるか、あるいは重合温度、重合圧力を変化させることによって調節することができる。

【0062】

エチレン・ α -オレフィン系共重合体組成物〈B〉

次に本発明に係るプロピレン・ α -オレフィン共重合体組成物において用いられるエチレン・ α -オレフィン系共重合体組成物〈B〉について説明する。

エチレン・ α -オレフィン系共重合体組成物〈B〉は、下記のような特性を有するエチレン・ α -オレフィン共重合体〈B1〉：1～50重量%、好ましくは3～40重量%と、下記のような特性を有するエチレン系共重合体〈B2〉：50～99重量%、好ましくは60～97重量%とからなる。（なお、エチレン・ α -オレフィン共重合体〈B1〉とエチレン系共重合体〈B2〉との合計は100重量%である。）

エチレン・ α -オレフィン共重合体〈B1〉

本発明で用いられるエチレン・ α -オレフィン共重合体〈B1〉は、エチレンと炭素数4～20の α -オレフィンとの共重合体である。

【0063】

この炭素数4～20の α -オレフィンとしては、具体的には、例えば、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどが挙げられる。これらのうち、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンが好ましく使用される。

【0064】

(i)エチレン・ α -オレフィン共重合体〈B1〉中の各構成単位の含量

本発明で用いられるエチレン・ α -オレフィン共重合体〈B1〉は、エチレン

から誘導される構成単位(a)の含量が50～70モル%、好ましくは、50～68モル%、炭素数4～20の α -オレフィンから誘導される構成単位(b)の含量が30～50モル%、好ましくは32～50モル%である。エチレン構成単位の含量が50モル%未満であると、低温耐衝撃性が充分でなくなる虞れがあり、一方、70モル%を超えるものであるとプロピレン系共重合体に対する分散性が低下する虞れがあるためである。

【0065】

(ii)密度

本発明で用いられるエチレン・ α -オレフィン共重合体〈B1〉は、密度が0.863 g/cm³以下であり、好ましくは0.855～0.860 g/cm³の範囲にある。密度が0.863 g/cm³を超えるものであると柔軟性と耐衝撃性のバランスが悪化する虞れがあるためである。

【0066】

(iii)極限粘度

本発明で用いられるエチレン・ α -オレフィン共重合体〈B1〉は、135℃、デカリン中で測定される極限粘度 $[\eta]$ が0.1～10.0 dl/g、好ましくは1～8 dl/g、より好ましくは2～7 dl/gの範囲にある。極限粘度 $[\eta]$ が0.1 dl/g未満であるとブロッキングなどの問題が発生する虞れがあり、一方、極限粘度 $[\eta]$ が10.0 dl/gを超えるとエチレン系共重合体〈B2〉との分散性が悪化する虞れが高いためである。

【0067】

(iv)ガラス転移温度と結晶化度

本発明で用いられるエチレン・ α -オレフィン共重合体〈B1〉は、示差走査型熱量計(DSC)で測定したガラス転移温度が-60℃以下、好ましくは-65℃以下であり、結晶化度が1%以下、好ましくは0.5%以下である。これらの値が前記規定を外れるものであると、耐衝撃性、柔軟性等、特に低温における特性の改質効果が低下する虞れがあるためである。

【0068】

(v) $T_{\alpha\beta}/T_{\alpha\alpha}$

本発明で用いられるエチレン・ α -オレフィン共重合体〈B1〉は、 ^{13}C -NMRスペクトルにおける $T_{\alpha\alpha}$ に対する $T_{\alpha\beta}$ の強度比($T_{\alpha\beta}/T_{\alpha\alpha}$)が0.5以下、好ましくは、0.2以下、より好ましくは0.01未満である。

ここで ^{13}C -NMRスペクトルにおける $T_{\alpha\alpha}$ および $T_{\alpha\beta}$ は、炭素数4以上の α -オレフィンから誘導される構成単位中の CH_2 のピーク強度であり、下記に示すように第3級炭素に対する位置が異なる2種類の CH_2 を意味している。

【0069】

【化6】



【0070】

このような $T_{\alpha\beta}/T_{\alpha\alpha}$ 強度比は、下記のようにして求めることができる。

エチレン・ α -オレフィン共重合体〈B1〉の ^{13}C -NMRスペクトルを、たとえば日本電子(株)製JEOL-GX270 NMR測定装置を用いて測定する。測定は、試料濃度5重量%になるように調整されたヘキサクロブタジエン/ d_6 -ベンゼン=2/1(体積比)の混合溶液を用いて、67.8MHz、25℃、 d_6 -ベンゼン(128ppm)基準で行う。測定された ^{13}C -NMRスペクトルを、リンデマンアダムスの提案(Analysis Chemistry 43, p1245(1971))、J.C.Randall (Review Macromolecular Chemistry Physics, C29, 201(1989))に従って解析して $T_{\alpha\beta}/T_{\alpha\alpha}$ 強度比を求める。

【0071】

$T_{\alpha\beta}/T_{\alpha\alpha}$ 強度比が0.5を超えるものであると、柔軟性と耐衝撃性とのバランスが悪くなる虞れがあり、好ましくないためである。

(vi) B値

本発明で用いられるエチレン・ α -オレフィン共重合体〈B1〉は、 ^{13}C -NMRスペクトルおよび下記一般式(1)から求められるB値が、0.9~1.5、好ましくは1.0~1.2である。

$$B \text{ 値} = [P_{OE}] / (2 \cdot [P_E] [P_O]) \quad \dots (1)$$

(式中、 $[P_E]$ は共重合体中のエチレンから誘導される構成単位の含有モル分率であり、 $[P_O]$ は共重合体中の α -オレフィンから誘導される構成単位の含有モル分率であり、 $[P_{OE}]$ は共重合体中の全ダイアド(dyad)連鎖に対するエチレン・ α -オレフィン連鎖数の割合である。)

このB値は、エチレン・ α -オレフィン共重合体〈B 1〉中のエチレンと炭素数4～20の α -オレフィンとの分布状態を表す指標であり、J.C.Randall(Macromolecules, 15, 353(1982))、J.Ray (Macromolecules, 10, 773(1977)) らの報告に基づいて求めることができる。

【0072】

上記B値が大きいほど、エチレンまたは α -オレフィン共重合体のブロック的連鎖が短くなり、エチレンおよび α -オレフィンの分布が一樣であり、共重合ゴムの組成分布が狭いことを示している。なおB値が1.0よりも小さくなるほどエチレン・ α -オレフィン共重合体の組成分布は広くなり、0.9を下回ると取扱性が悪化するなどの悪い点がある。

【0073】

エチレン・ α -オレフィン共重合体〈B 1〉の製造方法

このようなエチレン・ α -オレフィン共重合体〈B 1〉は、メタロセン系触媒の存在下にエチレンと炭素数4～20の α -オレフィンとを共重合させることによって製造することができる。

このようなメタロセン系触媒は、メタロセン化合物[V]と、有機アルミニウムオキシ化合物[VI-a]および／またはメタロセン化合物[V]と反応してイオン対を形成する化合物[VI-b]とから形成されていてもよく、さらに[V]、[VI-a]および／または[VI-b]とともに有機アルミニウム化合物[VII]とから形成されていてもよい。

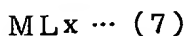
【0074】

以下にこれらの各成分について説明する。

メタロセン化合物[V]

本発明で用いられるメタロセン系触媒を形成するメタロセン化合物(a)は、周

周期表第IVa族から選ばれる遷移金属のメタロセン化合物であり、具体的には下記一般式(7)で表される。



[一般式(7)中、Mは周期表第IVa族から選ばれる遷移金属、xは遷移金属Mの原子価、Lは配位子である。]

一般式(7)において、Mで示される遷移金属の具体的なものとしては、ジルコニウム、チタンおよびハフニウムなどがあげられる。

【0075】

一般式(7)において、Lは遷移金属に配位する配位子であり、これらのうち少なくとも1個の配位子Lはシクロペンタジエニル骨格を有する配位子である。

このシクロペンタジエニル骨格を有する配位子は置換基を有していてもよい。シクロペンタジエニル骨格を有する配位子Lとしては、たとえばシクロペンタジエニル基、メチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、n-またはi-プロピルシクロペンタジエニル基、n-, i-, sec-, t-, ブチルシクロペンタジエニル基、ジメチルシクロペンタジエニル基、メチルプロピルシクロペンタジエニル基、メチルブチルシクロペンタジエニル基、メチルベンジルシクロペンタジエニル基等のアルキルまたはシクロアルキル置換シクロペンタジエニル基；さらにインデニル基、4,5,6,7-テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基などがあげられる。

【0076】

上記シクロペンタジエニル骨格を有する基は、ハロゲン原子またはトリアルキルシリル基などで置換されていてもよい。一般式(7)で表される化合物が配位子Lとしてシクロペンタジエニル骨格を有する基を2個以上有する場合には、そのうち2個のシクロペンタジエニル骨格を有する基同士が、エチレン、プロピレン等のアルキレン基；イソプロピリデン、ジフェニルメチレン等の置換アルキレン基；シリレン基またはジメチルシリレン基、ジフェニルシリレン基、メチルフェニルシリレン基等の置換シリレン基などを介して結合していてもよい。

【0077】

シクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外の配位子（シクロペンタジエニ

ル骨格を有しない配位子) Lとしては、炭素数1～12の炭化水素基、アルコキシ基、アリーロキシ基、スルホン酸含有基 ($-\text{SO}_3\text{R}^a$)、ハロゲン原子または水素原子 (ここで、 R^a はアルキル基、ハロゲン原子で置換されたアルキル基、アリール基、またはハロゲン原子もしくはアルキル基で置換されたアリール基である。) などが挙げられる。

【0078】

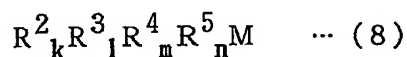
炭素数1～12の炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基およびアラルキル基などが挙げられる。具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基およびドデシル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；フェニル基、トリル基等のアリール基；ベンジル基、ネオフィル基等のアラルキル基などが挙げられる。

【0079】

アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基などが挙げられる。アリーロキシ基としては、フェノキシ基などが挙げられる。スルホン酸含有基 ($-\text{SO}_3\text{R}^a$) としては、メタンスルホナト基、*p*-トルエンスルホナト基、トリフルオロメタンスルホナト基、*p*-クロルベンゼンスルホナト基などが挙げられる。ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。

【0080】

前記一般式 (7) で表されるメタロセン化合物は、たとえば遷移金属の原子価が4である場合、より具体的に、下記一般式 (8) で表される。



〔一般式 (8) 中、Mは一般式 (7) の遷移金属であり、 R^2 はシクロペンタジエニル骨格を有する基 (配位子) であり、 R^3 、 R^4 および R^5 はそれぞれ独立にシクロペンタジエニル骨格を有するかまたは有しない基 (配位子) である。kは1以上の整数、 $k+l+m+n=4$ である。〕

このようなメタロセン化合物 [V] としては、ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス (メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジク

ロリド、ビス（エチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（*n*-プロピルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（*n*-ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（*n*-ヘキシルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（メチル-*n*-プロピルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（メチル-*n*-ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（ジメチル-*n*-ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（*n*-ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジブロミド、ビス（*n*-ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムメトキシクロリド、ビス（*n*-ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムエトキシクロリド、ビス（*n*-ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムブトキシクロリド、ビス（*n*-ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムエトキシド、ビス（*n*-ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムメチルクロリド、ビス（*n*-ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジメチル、ビス（*n*-ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムベンジルクロリド、ビス（*n*-ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジベンジル、ビス（*n*-ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムフェニルクロリド、ビス（*n*-ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムハイドライドクロリドなどが挙げられる。なお、上記例示において、シクロペンタジエニル環の二置換体は1,2-および1,3-置換体を含む。また本発明では、上記のようなジルコニウム化合物において、ジルコニウム金属を、チタン金属またはハフニウム金属に置き換えたメタロセン化合物 [V] を用いることができる。

【0081】

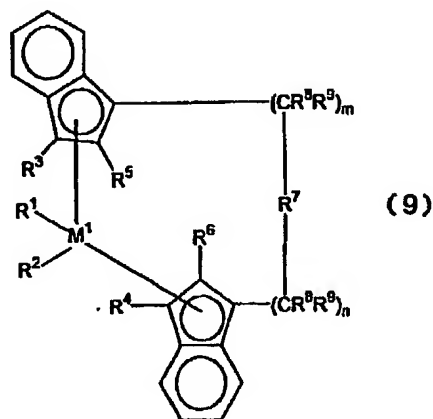
さらにメタロセン化合物 [V] として、前記一般式 (8) 中の、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 の少なくとも2個、たとえば R^2 および R^3 がシクロペンタジエニル骨格を有する基（配位子）であり、この少なくとも2個の基はアルキレン基、置換アルキレン基、シリレン基または置換シリレン基などを介して結合されているブリッジタイプのメタロセン化合物を使用することもできる。このとき R^4 および R^5 はそれぞれ独立に一般式 (7) 中で説明したシクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外の配位子 L と同様である。

【0082】

このようなブリッジタイプのメタロセン化合物[V]としては、エチレンビス（インデニル）ジメチルジルコニウム、エチレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン（シクロペンタジエニル-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、メチルフェニルシリレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、および下記一般式（9）で表される特開平4-268307号記載のメタロセン化合物が挙げられる。

【0083】

【化7】



【0084】

上記一般式（9）中、 M^1 は周期律表の第IVa族の金属であり、具体的にはチタニウム、ジルコニウム、ハフニウムなどが挙げられる。また上記一般式（9）において、 R^1 および R^2 は互いに同じでも異なってもよく、具体的には、水素原子；炭素数1～10、好ましくは1～3のアルキル基；炭素数1～10、好ましくは1～3のアルコキシ基；炭素数6～10、好ましくは6～8のアリール基；炭素数6～10、好ましくは6～8のアリールオキシ基；炭素数2～10、好ましくは2～4のアルケニル基；炭素数7～40、好ましくは7～10のアリールアルキル基；炭素数7～40、好ましくは7～12のアルキルアリール基；炭素数8～40、好ましくは8～12のアリールアルケニル基；またはハロゲン原子、好ましくは塩素原子である。

【0085】

さらに上記一般式(9)において、 R^3 および R^4 は水素原子；ハロゲン原子、好ましくはフッ素原子、塩素原子または臭素原子；ハロゲン化されていてもよい炭素数1～10、好ましくは1～4のアルキル基；炭素数6～10、好ましくは6～8のアリール基； $-N(R^{10})_2$ 、 $-SR^{10}$ 、 $-OSi(R^{10})_3$ 、 $-Si(R^{10})_3$ または $-P(R^{10})_2$ 基である。上記 R^{10} はハロゲン原子、好ましくは塩素原子；炭素数1～10、好ましくは1～3のアルキル基；または炭素数6～10、好ましくは6～8のアリール基である。 R^3 および R^4 は互いに同じでも異なってもよく、特に水素原子であることが好ましい。

【0086】

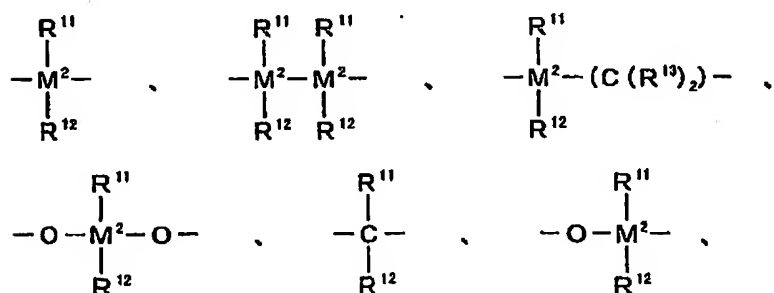
上記一般式(9)において、 R^5 および R^6 は、水素原子を除いて、 R^3 および R^4 で例示した基と同様のものが挙げられる。 R^5 および R^6 は、互いに同じでも異なってもよく、好ましくは同じである。 R^5 および R^6 としては、炭素数1～4のアルキル基またはハロゲン置換アルキル基が好ましく、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基およびイソブチル基またはトリフルオロメチル基などであり、特にメチル基が好ましい。

【0087】

一般式(9)において、 R^7 は

【0088】

【化8】



【0089】

$=BR^{11}$ 、 $=AlR^{11}$ 、 $-Ge-$ 、 $-Sn-$ 、 $=O-$ 、 $-S-$ 、 $=SO$ 、 $=SO_2$ 、 $=NR^{11}$ 、 $=CO$ 、 $=PR^{11}$ または $=P(O)R^{11}$ である。上記 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} は、水素原子；ハロゲン原子；炭素数1～10、好ましくは1～4のアルキ

ル基、さらに好ましくはメチル基；炭素数1～10のフルオロアルキル基、好ましくは CF_3 基；炭素数6～10、好ましくは6～8のアリール基；炭素数6～10のフルオロアリール基、好ましくはペンタフルオロフェニル基；炭素数1～10、好ましくは1～4のアルコキシ基、特に好ましくはメトキシ基；炭素数2～10、好ましくは2～4のアルケニル基；炭素数7～40、好ましくは7～10のアリールアルキル基；炭素数8～40、好ましくは8～12のアリールアルケニル基；または炭素数7～40、好ましくは7～12のアルキルアリール基である。「 R^{11} と R^{12} 」または「 R^{11} と R^{13} 」とは、それぞれそれらが結合する原子と一緒に環を形成してもよい。 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} は互いに同じでも異なってもよい。

【0090】

上記 M^2 はケイ素、ゲルマニウムまたは錫、好ましくはケイ素またはゲルマニウムである。上記 R^7 は、 $=\text{CR}^{11}\text{R}^{12}$ 、 $=\text{SiR}^{11}\text{R}^{12}$ 、 $=\text{GeR}^{11}\text{R}^{12}$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $=\text{SO}$ 、 $=\text{PR}^{11}$ または $=\text{P}(\text{O})\text{R}^{11}$ であることが好ましい。

一般式(9)において、 R^8 および R^9 としては上記 R^{11} と同じものがあげられる。 R^8 および R^9 は互いに同じであっても異なってもよい。一般式(9)において、 m および n はそれぞれ0、1または2、好ましくは0または1であり、 $m+n$ は0、1または2、好ましくは0または1である。 m および n は互いに同じであっても異なってもよい。

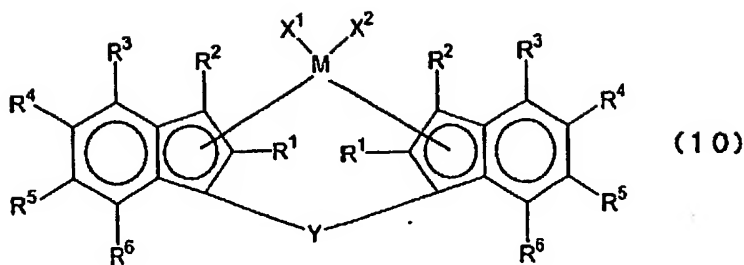
【0091】

一般式(9)で表されるメタロセン化合物(a)としては、*rac*-エチレン(2-メチル-1-インデニル)2-ジルコニウム-ジクロライド、*rac*-ジメチルシリレン(2-メチル-1-インデニル)2-ジルコニウム-ジクロライドなどが挙げられる。

このような一般式(9)で表されるメタロセン化合物[V]は、公知の方法にて製造することができる(たとえば、特開平4-268307号公報参照)。また、一般式(9)で表されるメタロセン化合物[V]として、下記一般式(10)で表されるメタロセン化合物を用いることもできる。

【0092】

【化 9】



【0 0 9 3】

一般式(10)において、Mは周期律表第IVa族の遷移金属原子を示し、具体的にはチタニウム、ジルコニウム、ハフニウムなどである。一般式(10)中、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基を示し、具体的には、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン原子；メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、シクロヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシル、ノルボルニル、アダマンチルなどのアルキル基、ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基、ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアリールアルキル基、フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ビフェニル、ナフチル、メチルナフチル、アントラセニル、フェナントリルなどのアリール基などの炭素数1～20の炭化水素基；前記炭化水素基にハロゲン原子が置換した炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基；メチルシリル、フェニルシリルなどのモノ炭化水素置換シリル、ジメチルシリル、ジフェニルシリルなどのジ炭化水素置換シリル、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、トリシクロヘキシルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、メチルジフェニルシリル、トリトリルシリル、トリナフチルシリルなどのトリ炭化水素置換シリル、トリメチルシリルエーテルなどの炭化水素置換シリルのシリルエーテル、トリメチルシリルメチルなどのケイ素置換アルキル基、トリメチルシリルフェニルなどのケイ素置換アリール基、などのケイ素含有基；ヒドロキシ基、メトキシ、エトキシ、プロポ

キシ、ブトキシなどのアルコキシ基、フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、ナフトキシなどのアリローキシ基、フェニルメトキシ、フェニルエトキシなどのアリアルアルコキシ基などの酸素含有基；前記酸素含有基の酸素がイオウに置換した置換基などのイオウ含有基；アミノ基、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジブロピルアミノ、ジブチルアミノ、ジシクロヘキシルアミノなどのアルキルアミノ基、フェニルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノ、ジナフチルアミノ、メチルフェニルアミノなどのアリアルアミノ基またはアルキルアリアルアミノ基などの窒素含有基；ジメチルフォスフィノ、ジフェニルフォスフィノ等のフォスフィノ基などのリン含有基などが挙げられる。

【0094】

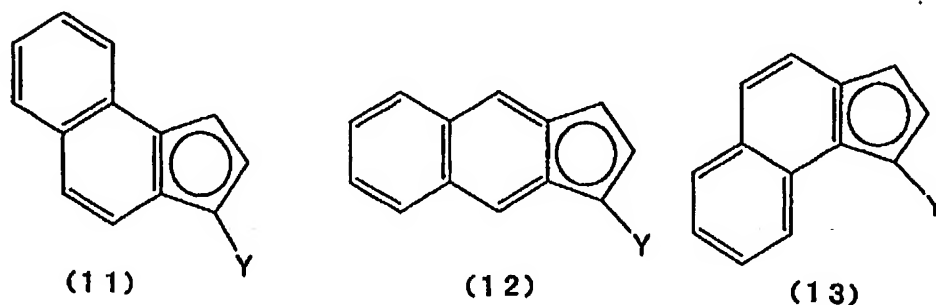
これらのうち、炭化水素基が好ましく、特にメチル、エチルまたはプロピルの炭素数1～3のアルキル基が好ましい。 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基または炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基である。これらは、前記 R^1 および R^2 と同様のものが挙げられる。これらのうち、水素、炭化水素基またはハロゲン化炭化水素基であることが好ましい。

【0095】

また R^3 と R^4 、 R^4 と R^5 、 R^5 と R^6 のうち少なくとも1組が互いに結合して形成する単環の芳香族環を形成していてもよく、芳香族環を含む配位子としては、下記一般式(11)～(13)で表されるものが挙げられる。

【0096】

【化10】



【0097】

このような一般式(10)で表されるメタロセン化合物[V]は、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 のうち(芳香族環を形成する基以外の基は)炭化水素基またはハロゲン化炭化水素基が2種以上ある場合には、これらが互いに結合して環状になっていてもよい。なお R^6 が芳香族基以外の置換基である場合、水素原子であることが好ましい。

【0098】

一般式(10)において、 X^1 および X^2 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20の炭化水素基、炭素数1~20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基またはイオウ含有基を示す。

ハロゲン原子、炭素数1~20の炭化水素基、炭素数1~20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基の具体的なものとしては、前記 R^1 および R^2 と同様のものが例示できる。

【0099】

またイオウ含有基としては、前記 R^1 、 R^2 と同様の基、およびメチルスルホネート、トリフルオロメタンスルホネート、フェニルスルホネート、ベンジルスルホネート、p-トルエンスルホネート、トリメチルベンゼンスルホネート、トリイソブチルベンゼンスルホネート、p-クロルベンゼンスルホネート、ペンタフルオロベンゼンスルホネートなどのスルホネート基、メチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンゼンスルフィネート、p-トルエンスルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネート、ペンタフルオロベンゼンスルフィネートなどのスルフィネート基が挙げられる。

【0100】

一般式(10)において、Yは、炭素数1~20の2価の炭化水素基、炭素数1~20の2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^7-$ 、 $-P(R^7)-$ 、 $-P(O)(R^7)-$ 、 $-BR^7-$ または $-AlR^7-$ (ただし、 R^7 は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20の炭化水素基、炭素数1~20のハロゲン化炭化水素基)を示す。

[R^7 は、前記 R^1 、 R^2 と同様のハロゲン原子、炭素数1~20の炭化水素基、

炭素数 1～20 のハロゲン化炭化水素基である。]

このような Y としては、具体的に、メチレン、ジメチルメチレン、1,2-エチレン、ジメチル-1,2-エチレン、1,3-トリメチレン、1,4-テトラメチレン、1,2-シクロヘキシレン、1,4-シクロヘキシレンなどのアルキレン基、ジフェニルメチレン、ジフェニル-1,2-エチレンなどのアリアルアルキレン基などの炭素数 1～20 の 2 価の炭化水素基；クロロメチレンなどの上記炭素数 1～20 の 2 価の炭化水素基をハロゲン化したハロゲン化炭化水素基；メチルシリレン、ジメチルシリレン、ジエチルシリレン、ジ(n-プロピル)シリレン、ジ(i-プロピル)シリレン、ジ(シクロヘキシル)シリレン、メチルフェニルシリレン、ジフェニルシリレン、ジ(p-トリル)シリレン、ジ(p-クロロフェニル)シリレンなどのアルキルシリレン、アルキルアリアルシリレン、アリアルシリレン基、テトラメチル-1,2-ジシリレン、テトラフェニル-1,2-ジシリレンなどのアルキルジシリレン、アルキルアリアルジシリレン、アリアルジシリレン基などの 2 価のケイ素含有基；上記 2 価のケイ素含有基のケイ素をゲルマニウムに置換した 2 価のゲルマニウム含有基；上記 2 価のケイ素含有基のケイ素をスズに置換した 2 価のスズ含有基置換基などが挙げられる。

【0101】

これらのうち、2 価のケイ素含有基、2 価のゲルマニウム含有基、2 価のスズ含有基であることが好ましく、さらに 2 価のケイ素含有基が好ましく、特にアルキルシリレン基、アルキルアリアルシリレン基、アリアルシリレン基が好ましい。

このような一般式 (10) で表される化合物では、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 のうち、 R^3 を含む 2 個の基が炭素数 1～20 のアルキル基であることが好ましく、特に、 R^3 と R^5 、または R^3 と R^6 がアルキル基であることが好ましい。このアルキル基は、2 級または 3 級アルキル基であることが好ましく、このようなアルキル基は、ハロゲン原子、ケイ素含有基で置換されていてもよい。ハロゲン原子、ケイ素含有基としては、前記 R^1 、 R^2 で例示した置換基が挙げられる。さらに R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 の中で、アルキル基以外の基は、水素原子であることが好ましい。炭素数 1～20 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロ

ピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、ドデシル基、アイコシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基などの鎖状アルキル基および環状アルキル基；ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基、トリルメチル基などのアリールアルキル基などが挙げられ、2重結合、3重結合を含んでいてもよい。また、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は、これらから選ばれる2種の基が互いに結合して芳香族環以外の単環あるいは多環を形成していてもよい。

【0102】

このようなメタロセン化合物[V]として、具体的には、rac-ジメチルシリレン-ビス(4,7-ジメチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス(2,4,7-トリメチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス(2,4,6-トリメチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリドなどが挙げられる。

【0103】

上記のような化合物においてジルコニウム金属を、チタニウム金属、ハフニウム金属に置換したメタロセン化合物[V]を用いることもできる。上記メタロセン化合物[V]は、通常ラセミ体として用いられるが、R型またはS型を用いることもできる。

また、一般式(10)で表されるメタロセン化合物[V]として、 R^3 がフェニル基、 α -ナフチル基、 β -ナフチル基、アントラセニル基、フェナントリル基、ピレニル基、アセナフチル基、フェナレニル基(ペリナフテニル基)、アセアントリレニル基などの炭素数6~16のアリール基であるメタロセン化合物[V]も好ましく使用することができる。これらのアリール基は、前記 R^1 と同様のハロゲン原子、炭素数1~20の炭化水素基または炭素数1~20のハロゲン化炭化水素基で置換されていてもよい。このうち、特にフェニル基、ナフチル基が好ましい。

【0104】

このようなメタロセン化合物として、具体的には、rac-ジメチルシリレン-ビ

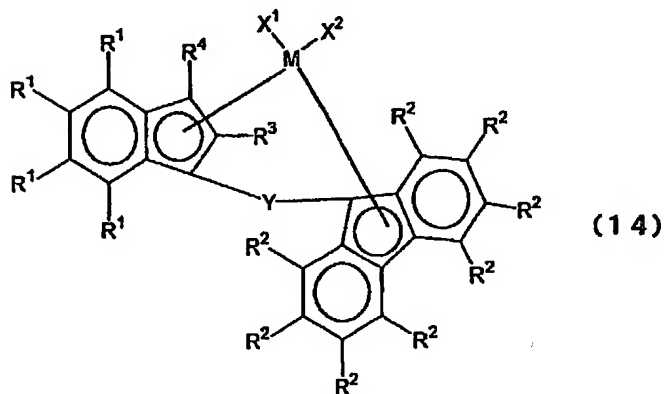
ス (4-フェニル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-フェニル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-(α -ナフチル)-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-(β -ナフチル)-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-(1-アントラセニル)-1-インデニル) ジルコニウムジクロリドなどが挙げられる。

【0105】

また上記化合物において、ジルコニウム金属をチタニウム金属またはハフニウム金属に置換えた遷移金属化合物を用いることもできる。また、下記一般式 (14) で表される遷移金属化合物を用いることもできる。

【0106】

【化11】



【0107】

式中、Mは周期律表第IVa族の遷移金属原子であり、具体的には、チタニウム、ジルコニウムまたはハフニウムであり、好ましくはジルコニウムである。R¹は、互いに同一でも異なってもよく、そのうち少なくとも1個以上が炭素原子数が11～20のアリール基、炭素原子数が12～40のアリールアルキル基、炭素原子数13～40のアリールアルケニル基、炭素原子数が12～40のアルキルアリール基またはケイ素含有基であるか、あるいはR¹で示される基のうち隣接する少なくとも2個の基が、それらの結合する炭素原子とともに、単数ま

たは複数の芳香族環または脂肪族環を形成している。この場合、 R^1 により形成される環は R^1 が結合する炭素原子を含んで全体として炭素原子数が4～20である。

【0108】

R^1 で示される基のうち隣接する少なくとも2個の基が、それらの結合する炭素原子とともに、単数または複数の芳香族環または脂肪族環を形成した例としては、縮合したフェニル基、縮合したシクロヘキシル基、縮合したシクロペンタジエニル基、縮合したジヒドロシクロペンタジエニル基、縮合したインデニル基、縮合したテトラヒドロインデニル、縮合したフルオレニル基、縮合したテトラヒドロフルオレニル基、縮合したオクタヒドロフルオレニル基などが挙げられる。なお、これらの基は、鎖状アルキル基、環状アルキル基、ハロゲン原子、ハロゲン置換アルキル基、アリール基、ケイ素含有基、酸素含有基、窒素含有基またはリン含有基で置換されていてもよい。

【0109】

アリール基、アリールアルキル基、アリールアルケニル基、アルキルアリール基および芳香族環、脂肪族環を形成している R^1 以外の R^1 は、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1～10のアルキル基またはケイ素含有基である。

炭素原子数が11～20のアリール基としては、ビフェニル、アントリル、フェナントリルなどが挙げられ、炭素原子数が12～40のアリールアルキル基としては、フェナントリルメチル、フェナントリルエチル、フェナントリルプロピルなどが挙げられ、炭素原子数13～40のアリールアルケニル基としては、ビニルフェナントリルなどが挙げられ、炭素原子数が12～40のアルキルアリール基としては、メチルフェナントリル、エチルフェナントリル、プロピルフェナントリルなどが挙げられ、ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などが挙げられ、炭素原子数が1～10のアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、シクロヘキシル、オクチル、ノニルなどが挙げられる。

【0110】

ケイ素含有基としては、メチルシリル、フェニルシリル、ジメチルシリル、ジ

エチルシリル、ジフェニルシリル、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、トリシクロヘキシルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、メチルジフェニルシリル、トリトリルシリル、トリナフチルシリルなどの基が挙げられる。

【0 1 1 1】

なお、上記のようなアルキル基、アリール基、アリールアルキル基、アリールアルケニル基、アルキルアリール基は、ハロゲンが置換していてもよい。 R^2 は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1～10のアルキル基、炭素原子数が6～20のアリール基、炭素原子数が2～10のアルケニル基、炭素原子数が7～40のアリールアルキル基、炭素原子数8～40のアリールアルケニル基、炭素原子数が7～40のアルキルアリール基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基である。

【0 1 1 2】

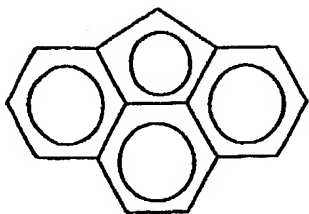
また、 R^2 で示される基のうち隣接する少なくとも2個の基が、それらの結合する炭素原子とともに、単数または複数の芳香族環または脂肪族環を形成していてもよい。この場合、 R^2 により形成される環は R^2 が結合する炭素原子を含んで全体として炭素原子数が4～20であり、芳香族環、脂肪族環を形成している R^2 以外の R^2 は、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1～10のアルキル基またはケイ素含有基である。

【0 1 1 3】

なお、 R^2 で示される2個の基が、単数または複数の芳香族環または脂肪族環を形成して構成される基にはフルオレニル基が下記のような構造となる態様も含まれる。

【0 1 1 4】

【化12】



【0115】

炭素原子数が1～10のアルキル基およびハロゲン原子としては、前記と同様の基および原子が例示できる。

炭素原子数が6～20のアリール基としては、フェニル、ビフェニル、 α -または β -ナフチル、アントリル、フェナントリルなどが挙げられ、

炭素原子数が7～40のアリールアルキル基としては、ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピル、フェナントリルメチル、フェナントリルエチル、フェナントリルプロピルなどが挙げられ、

炭素原子数8～40のアリールアルケニル基としては、スチリル、ビニルフェナントリルなどが挙げられ、

炭素原子数が7～40のアルキルアリール基としては、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、メチルナフチル、メチルフェナントリル、エチルフェナントリル、プロピルフェナントリルなどが挙げられ、

炭素原子数が2～10のアルケニル基としては、ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどが挙げられ、

ケイ素含有基としては、前記と同様の基が挙げられ、

酸素含有基としては、ヒドロキシ基、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどのアルコキシ基、フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、ナフトキシなどのアリロキシ基、フェニルメトキシ、フェニルエトキシなどのアリールアルコキシ基などが挙げられ、

イオウ含有基としては、前記酸素含有基の酸素がイオウに置換した置換基、およびメチルスルホネート、トリフルオロメタンスルフォネート、フェニルスルフ

オネート、ベンジルスルフォネート、p-トルエンスルフォネート、トリメチルベンゼンスルフォネート、トリイソブチルベンゼンスルフォネート、p-クロルベンゼンスルフォネート、ペンタフルオロベンゼンスルフォネートなどのスルフォネート基、メチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンゼンスルフィネート、p-トルエンスルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネート、ペンタフルオロベンゼンスルフィネートなどのスルフィネート基が挙げられ、

窒素含有基としては、アミノ基、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジブチルアミノ、ジシクロヘキシルアミノなどのアルキルアミノ基、フェニルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノ、ジナフチルアミノ、メチルフェニルアミノなどのアリールアミノ基またはアルキルアリールアミノ基などが挙げられ、

リン含有基としては、ジメチルフォスフィノ、ジフェニルフォスフィノなどが挙げられる。

【0116】

これらのうち R^2 は、水素原子またはアルキル基であることが好ましく、特に水素原子またはメチル、エチル、プロピルの炭素原子数が1～3の炭化水素基であることが好ましい。

このような置換基として R^2 を有するフルオレニル基としては、2,7-ジアルキルフルオレニル基が好適な例として挙げられ、この場合の2,7-ジアルキルのアルキル基としては、炭素原子数が1～5のアルキル基が挙げられる。

【0117】

また、上述した R^1 と R^2 は、互いに同一でも異なってもよい。 R^3 および R^4 は、互いに同一でも異なってもよく、前記と同様の水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1～10のアルキル基、炭素原子数が6～20のアリール基、炭素原子数が2～10のアルケニル基、炭素原子数が7～40のアリールアルキル基、炭素原子数8～40のアリールアルケニル基、炭素原子数が7～40のアルキルアリール基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基である。

【0118】

これらのうち、 R^3 および R^4 は、少なくとも一方が炭素原子数が1～3のアルキル基であることが好ましい。

X^1 および X^2 は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基もしくは窒素含有基、または X^1 と X^2 とから形成された共役ジエン残基であり、具体的には、ハロゲン原子、酸素含有基、イオウ含有基および窒素含有基としては、前記と同様の原子または基を例示することができる。

【0119】

炭素原子数が1～20の炭化水素基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、シクロヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシル、ノルボルニル、アダマンチルなどのアルキル基；ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基；ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアリールアルキル基；フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、 α -または β -ナフチル、メチルナフチル、アントリル、フェナントリル、ベンジルフェニル、ピレニル、アセナフチル、フェナレニル、アセアントリレニル、テトラヒドロナフチル、インダニル、ビフェニリルなどのアリール基などが挙げられ、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基としては、前記炭素原子数が1～20の炭化水素基にハロゲンが置換した基が挙げられる。

【0120】

X^1 と X^2 とから形成された共役ジエン残基としては、 η^4 -1,4-ジフェニル-1,3-ブタジエン、 η^4 -1,3-ブタジエン、 η^4 -1,4-ジベンジル-1,3-ブタジエン、 η^4 -1-フェニル-1,3-ペンタジエン、 η^4 -3-メチル-1,3-ペンタジエン、 η^4 -1,4-ビス(トリメチルシリル)-1,3-ブタジエン、2,3-ジメチルブタジエン、 η^4 -2,4-ヘキサジエン、イソプレンなどが挙げられる。

【0121】

X^1 と X^2 とから形成された共役ジエン残基としては、1,3-ブタジエン、2,4-ヘキサジエン、1-フェニル-1,3-ペンタジエン、1,4-ジフェニルブタジエンの残基

が好ましく、これらの残基はさらに炭素原子数が 1 ～ 1 0 の炭化水素基で置換されていてもよい。

これらのうち、ハロゲン原子、炭素原子数が 1 ～ 2 0 の炭化水素基またはイオウ含有基であることが好ましい。Y は、炭素原子数が 1 ～ 2 0 の 2 価の炭化水素基、炭素原子数が 1 ～ 2 0 の 2 価のハロゲン化炭化水素基、2 価のケイ素含有基、2 価のゲルマニウム含有基、2 価のスズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^5-$ 、 $-P(R^5)-$ 、 $-P(O)(R^5)-$ 、 $-BR^5-$ または $-AlR^5-$

〔ただし、 R^5 は水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が 1 ～ 2 0 の炭化水素基、炭素原子数が 1 ～ 2 0 のハロゲン化炭化水素基〕を示し、

具体的には、メチレン、ジメチルメチレン、1,2-エチレン、ジメチル-1,2-エチレン、1,3-トリメチレン、1,4-テトラメチレン、1,2-シクロヘキシレン、1,4-シクロヘキシレンなどのアルキレン基、ジフェニルメチレン、ジフェニル-1,2-エチレンなどのアリアルアルキレン基などの炭素原子数が 1 ～ 2 0 の 2 価の炭化水素基；

クロロメチレンなどの上記炭素原子数が 1 ～ 2 0 の 2 価の炭化水素基をハロゲン化したハロゲン化炭化水素基；

メチルシリレン、ジメチルシリレン、ジエチルシリレン、ジ(n-プロピル)シリレン、ジ(i-プロピル)シリレン、ジ(シクロヘキシル)シリレン、メチルフェニルシリレン、ジフェニルシリレン、ジ(p-トリル)シリレン、ジ(p-クロロフェニル)シリレンなどのアルキルシリレン、アルキルアリアルシリレン、アリアルシリレン基、テトラメチル-1,2-ジシリレン、テトラフェニル-1,2-ジシリレンなどのアルキルジシリレン、アルキルアリアルジシリレン、アリアルジシリレン基などの 2 価のケイ素含有基；

上記 2 価のケイ素含有基のケイ素をゲルマニウムに置換した 2 価のゲルマニウム含有基；

上記 2 価のケイ素含有基のケイ素をスズに置換した 2 価のスズ含有基などが挙げられる。

【 0 1 2 2 】

これらの2価の基のうちでも、一般式(14)で表される-Y-の最短連結部が1個または2個の原子で構成されているものが好ましい。また、 R^5 は、前記と同様のハロゲン原子、炭素原子数が1~20の炭化水素基、炭素原子数が1~20のハロゲン化炭化水素基である。

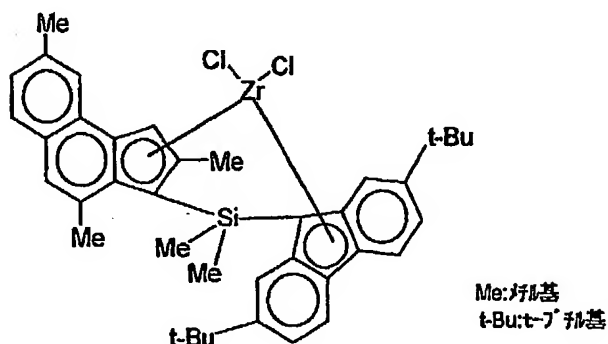
これらのうちYは、炭素原子数が1~5の2価の炭化水素基、2価のケイ素含有基または2価のゲルマニウム含有基であることが好ましく、2価のケイ素含有基であることがより好ましく、アルキルシリレン、アルキルアリールシリレンまたはアリールシリレンであることが特に好ましい。

【0123】

また、上記したようなジルコニウム化合物において、ジルコニウムを、チタニウムまたはハフニウムに置き換えた化合物を用いることもできる。なお、上記したジルコニウム化合物のうち、たとえばジメチルシリレン(2,7-ジメチル-4,5-(2-メチル-ベンゾ)-1-インデニル)(2,7-ジ-*t*-ブチル-9-フルオレニル)ジルコニウムジクロリドの構造式は以下に示したものである。

【0124】

【化13】

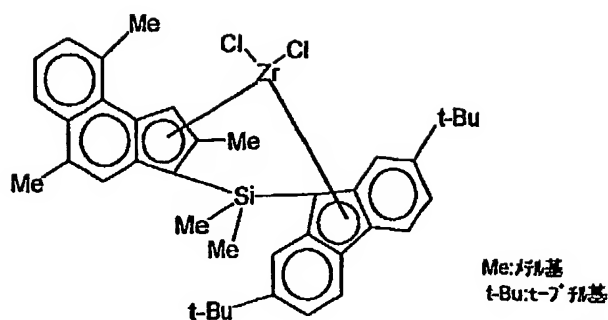


【0125】

また、ジメチルシリレン(2,6-ジメチル-4,5-(1-メチル-ベンゾ)-1-インデニル)(2,7-ジ-*t*-ブチル-9-フルオレニル)ジルコニウムジクロリドの構造式は以下に示したものである。

【0126】

【化14】



【0127】

これらの触媒は、本出願人に係る出願である特願平8-187563号公報により合成できる。また本発明では、メタロセン化合物[V]として、下記一般式(15)で表される化合物を用いることもできる。

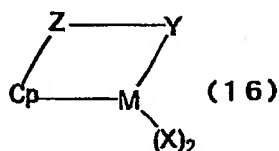


〔一般式(15)中、Mは周期率表第IV族またはランタニド系列の金属である。L^aは非局在化π結合基の誘導体であり、金属M活性サイトに拘束幾何形状を付与している基である。Xはそれぞれ独立に水素、ハロゲンまたは20以下の炭素、ケイ素またはゲルマニウムを含有する炭化水素基、シリル基またはゲルミル基である。〕

一般式(15)で表される化合物の中では、下記一般式(16)で表される化合物が好ましい。

【0128】

【化15】



【0129】

一般式(16)中、Mはチタン、ジルコニウムまたはハフニウム、Xは一般式(15)と同様である。CpはMにπ結合しており、かつ置換基Zを有する置換

シクロペンタジエニル基である。Zは酸素、イオウ、ホウ素または周期率表第IV b族の元素（たとえばケイ素、ゲルマニウムまたは錫）、Yは窒素、リン、酸素またはイオウを含む配位子であり、ZとYとで縮合環を形成してもよい。

【0130】

このような一般式(16)で表される化合物としては、(ジメチル(t-ブチルアミド)(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)シラン)チタンジクロリド、(t-ブチルアミド)(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)-1,2-エタンジイル)チタンジクロリドなどが挙げられる。

また上記メタロセン化合物において、チタンをジルコニウムまたはハフニウムに置換した化合物を挙げることできる。一般式(15)または(16)で表されるメタロセン化合物[V]としては、中心の金属原子がジルコニウムであり、少なくとも2個のシクロペンタジエニル骨格を含む配位子を有するジルコノセン化合物が好ましく用いられる。なお前記一般式(9)または(10)で表されるメタロセン化合物[V]では、中心の金属原子がチタンであることが好ましい。

【0131】

本発明では、メタロセン化合物[V]は単独であるいは2種以上組合せて用いられる。またメタロセン化合物[V]は、炭化水素またはハロゲン化炭化水素などに希釈して用いてもよい。さらにメタロセン化合物[V]は、担体と接触させて用いることもできる。

用いられる担体は、無機あるいは有機の化合物であって、粒径が10~300 μm 、好ましくは20~200 μm の顆粒状ないしは微粒子状の固体が使用される。このうち無機担体としては多孔質酸化物が好ましく、具体的には SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 B_2O_3 、 CaO 、 ZnO 、 BaO 、 ThO_2 等またはこれらの混合物、例えば SiO_2 - MgO 、 SiO_2 - Al_2O_3 、 SiO_2 - TiO_2 、 SiO_2 - V_2O_5 、 SiO_2 - Cr_2O_3 、 SiO_2 - TiO_2 - MgO 等を例示することができる。これらの中で SiO_2 および Al_2O_3 からなる群から選ばれた少なくとも1種の成分を主成分とするものが好ましい。

【0132】

なお、上記無機酸化物には少量の Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 CaCO_3 、 MgC

O_3 、 Na_2SO_4 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 BaSO_4 、 KNO_3 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 Na_2O 、 K_2O 、 Li_2O 等の炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、酸化物成分を含有していても差しつかえない。

このような担体はその種類および製法により性状は異なるが、本発明に好ましく用いられる担体は、比表面積が $50 \sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $100 \sim 700 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、細孔容積が $0.3 \sim 2.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ であることが望ましい。該担体は、必要に応じて $100 \sim 1000^\circ\text{C}$ 、好ましくは $150 \sim 700^\circ\text{C}$ で焼成して用いられる。

【0133】

さらに、本発明に用いることのできる担体としては、粒径が $10 \sim 300 \mu\text{m}$ である有機化合物の顆粒状ないしは微粒子状固体を挙げることができる。これら有機化合物としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテンなどの炭素数2～14の α -オレフィンを主成分として生成される（共）重合体あるいはビニルシクロヘキサン、スチレンを主成分として生成される重合体もしくは共重合体を例示することができる。

有機アルミニウムオキシ化合物 [VI-a]

次にメタロセン系触媒を形成する際に用いられる有機アルミニウムオキシ化合物 [VI-a] について説明する。

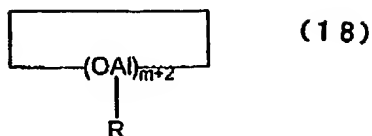
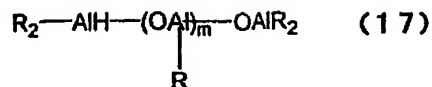
【0134】

本発明で用いられる有機アルミニウムオキシ化合物 [VI-a] は、公知のアルミノオキサンであってもよく、またベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物 [VI-a] であってもよい。

このような公知のアルミノオキサンは、具体的には下記一般式（17）または（18）で表される。

【0135】

【化16】



【0136】

〔一般式(17)および(18)において、Rはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの炭化水素基であり、好ましくはメチル基、エチル基、特に好ましくはメチル基であり、mは2以上、好ましくは5～40の整数である。〕

一般式(17)または(18)において、アルミノオキサンは一般式(OAl(R¹))で表されるアルキルオキシアルミニウム単位および一般式(OAl(R²))で表されるアルキルオキシアルミニウム単位〔ここで、R¹およびR²はRと同様の炭化水素基を例示することができ、R¹およびR²は相異なる基を表す〕からなる混合アルキルオキシアルミニウム単位から形成されていてもよい。

【0137】

なお本発明で用いられる有機アルミニウムオキシ化合物[VI-a]は、少量のアルミニウム以外の金属の有機化合物成分を含有していてもよい。

なお、上記のようなアルミノオキサンの製造方法としては、前記有機アルミニウムオキシ化合物[II-a]において説明したものと同様のものを挙げることができ、使用される化合物、条件等についても同様のものである。

イオン化イオン性化合物[VI-b]

イオン化イオン性化合物(イオン性イオン化化合物、イオン性化合物と称される場合もある)[VI-b]としても、ルイス酸、イオン性化合物、ボラン化合物およびカルボラン化合物を例示することができ、前述した化合物[II-b]において説明したものとほぼ同様である。

【0138】

ルイス酸としては、Mg 含有ルイス酸、Al 含有ルイス酸、B 含有ルイス酸などが挙げられ、このうちB含有ルイス酸が好ましい。B含有ルイス酸としては、BR₃ (Rは、フッ素原子、メチル基、トリフルオロメチル基などの置換基を有していてもよいフェニル基またはフッ素原子を示す。) で表される化合物であり、具体的には、トリフルオロボロン、トリフェニルボロン、トリス (4-フルオロフェニル) ボロン、トリス (3,5-ジフルオロフェニル) ボロン、トリス (4-フルオロメチルフェニル) ボロン、トリス (ペンタフルオロフェニル) ボロン、トリス (p-トリル) ボロン、トリス (o-トリル) ボロン、トリス (3,5-ジメチルフェニル) ボロンなどが挙げられる。

【0139】

イオン性化合物は、カチオン性化合物とアニオン性化合物とからなる塩であり、アニオンは前記メタロセン化合物[V]と反応することによりメタロセン化合物[V]をカチオン化し、イオン対を形成することにより遷移金属カチオン種を安定化させる働きがある。このようなアニオンとしては、有機ホウ素化合物アニオン、有機ヒ素化合物アニオン、有機アルミニウムアニオンなどがあり、比較的高高で遷移金属カチオン種を安定化させるものが好ましい。カチオンとしては、金属カチオン、有機金属カチオン、カルボニウムカチオン、トリピウムカチオン、オキシニウムカチオン、スルホニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、アンモニウムカチオンなどが挙げられる。さらに詳しくは、トリフェニルカルベニウムカチオン、トリブチルアンモニウムカチオン、N,N-ジメチルアンモニウムカチオン、フェロセニウムカチオンなどである。

【0140】

このようなイオン性化合物として具体的には、N,N-ジアルキルアニリニウム塩、ジアルキルアンモニウム塩、トリアリールホスフォニウム塩などのトリアルキル置換アンモニウム塩、トリエチルアンモニウムテトラ (フェニル) ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ (フェニル) ホウ素、トリ (n-ブチル) アンモニウムテトラ (フェニル) ホウ素などのトリアルキル置換アンモニウム塩、ジ (1-プロピル) アンモニウムテトラ (ペンタフルオロフェニル) ホウ素、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラ (フェニル) ホウ素などのジアルキルアンモニウム塩

などが挙げられる。

【0141】

また、ホウ素原子を含有するイオン性化合物として、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、フェロセニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ボレートなどを挙げることができる。

前記ボラン化合物としては、デカボラン（14）；ビス〔トリ（n-ブチル）アンモニウム〕ノナボレート、ビス〔トリ（n-ブチル）アンモニウム〕デカボレート、ビス〔トリ（n-ブチル）アンモニウム〕ビス（ドデカハイドライドドデカボレート）ニッケル酸塩（III）などの金属ボランアニオンの塩などが挙げられる。

【0142】

前記カルボラン化合物としては、4-カルバノナボラン（14）、1,3-ジカルバノナボラン（13）、ビス〔トリ（n-ブチル）アンモニウム〕ビス（ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート）ニッケル酸塩（IV）などの金属カルボランアニオンの塩などが挙げられる。

上記のようなイオン化イオン性化合物〔VI-b〕は、単独であるいは2種以上組合せて用いられる。また有機アルミニウムオキシ化合物〔VI-a〕およびイオン化イオン性化合物〔VI-b〕は、前記担体化合物に担持させて用いることもできる。

またメタロセン系触媒を調製するに際しては、有機アルミニウムオキシ化合物〔VI-a〕またはイオン化イオン性化合物〔VI-b〕とともに、必要に応じて有機アルミニウム化合物〔VII〕を用いてもよい。

有機アルミニウム化合物〔VII〕

必要に応じて用いられる有機アルミニウム化合物〔VII〕としては、上記した有機アルミニウム化合物〔III〕において示したものと同様のものを用いることができる。

エチレン・ α -オレフィン共重合体〈B1〉の共重合

本発明では、上記のようなメタロセン化合物〔V〕と、有機アルミニウムオキシ化合物〔VI-a〕および／またはイオン化イオン性化合物〔VI-b〕と、必要に応じて有機アルミニウム化合物〔VII〕とから形成される触媒の存在下に、エチレンと炭素

数4～20の α -オレフィンとを、通常液相で共重合させる。この際、一般に炭化水素溶媒が用いられるが、 α -オレフィンを溶媒として用いてもよい。

【0143】

この共重合は、バッチ式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。

エチレンおよび α -オレフィンは、上記特定組成のエチレン・ α -オレフィン共重合体〈B1〉が得られるような量で重合系に供給される。共重合に際しては、水素などの分子量調節剤を用いることもできる。

【0144】

上記のようにしてエチレンと α -オレフィンとを共重合させると、通常エチレン・ α -オレフィン共重合体〈B1〉を含む重合液として得られる。この重合液は、常法により処理され、エチレン・ α -オレフィン共重合体〈B1〉が得られる。

エチレン・ α -オレフィン共重合体〈B2〉

本発明で用いられるエチレン系共重合体〈B2〉は、エチレンと、炭素数3～20の α -オレフィン、環状オレフィン系化合物または環状ポリエン化合物からなる群から選ばれる少なくとも1つ化合物との共重合体である。

【0145】

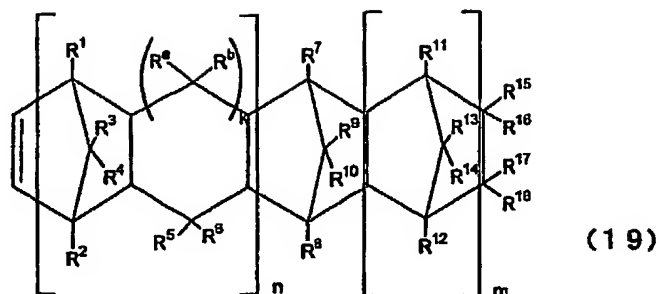
α -オレフィンとしては、具体的に、プロペン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどが挙げられる。これらのうち、プロペン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテンが好ましく使用される。

【0146】

環状オレフィンとしては、下記一般式(19)または(20)で表される環状オレフィンが挙げられる。

【0147】

【化17】



【0148】

式中、 n は0または1であり、 m は0または正の整数であり、 k は0または1である。なお k が1の場合には、 k を用いて表される環は6員環となり、 k が0の場合にはこの環は5員環となる。

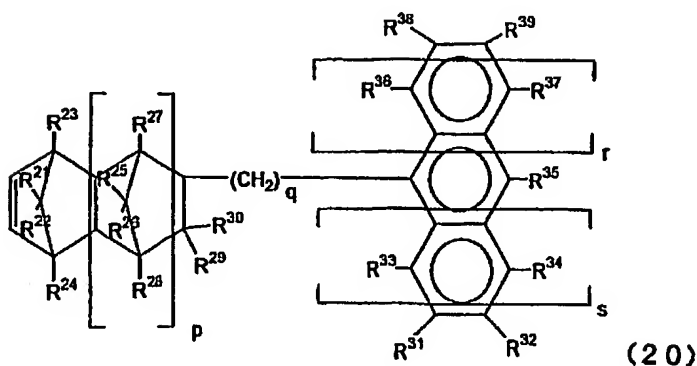
$R^1 \sim R^{18}$ ならびに R^a および R^b は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子または炭化水素基である。ここで、ハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子である。

【0149】

さらに上記一般式(19)において、 R^{15} と R^{16} とが、 R^{17} と R^{18} とが、 R^{15} と R^{17} とが、 R^{16} と R^{18} とが、 R^{15} と R^{18} とが、あるいは R^{16} と R^{17} とがそれぞれ結合して(互いに共同して)、単環または多環の基を形成していてもよく、しかもこのようにして形成された単環または多環が二重結合を有していてもよい。

【0150】

【化18】



【0151】

式中、 p および q はそれぞれ独立に、0 または正の整数であり、 r および s はそれぞれ独立に、0、1 または 2 である。また、 $R^{21} \sim R^{39}$ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基またはアルコキシ基である。

ここでハロゲン原子は、上記一般式 (19) 中のハロゲン原子と同じである。また炭化水素基としては、通常、炭素原子数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素原子数 3 ~ 15 のシクロアルキル基または芳香族炭化水素基が挙げられる。より具体的には、炭素原子数 1 ~ 20 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、アミル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基およびオクタデシル基などが挙げられる。これらアルキル基はハロゲン原子で置換されていてもよい。

【0152】

シクロアルキル基としては、シクロヘキシル基が挙げられ、芳香族炭化水素基としては、アリール基、アラルキル基などが挙げられ、具体的には、フェニル基、トリル基、ナフチル基、ベンジル基、フェニルエチル基などが挙げられる。

アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基などが挙げられる。ここで、 R^{29} および R^{30} が結合している炭素原子と、 R^{33} が結合している炭素原子または R^{31} が結合している炭素原子とは、直接あるいは炭素原子数 1 ~ 3 のアルキレン基を介して結合していてもよい。すなわち、上記二個の炭素原子がアルキレン基を介して結合している場合には、 R^{29} と R^{33} とが、または、 R^{30} と R^{31} とが互いに共同して、メチレン基 ($-\text{CH}_2-$)、エチレン基 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2-$) またはプロピレン基 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$) の内のいずれかのアルキレン基を形成している。

【0153】

さらに、 $r = s = 0$ のとき、 R^{35} と R^{32} または R^{35} と R^{39} とは互いに結合して単環または多環の芳香族環を形成していてもよい。上記のような一般式 (19) または (20) で表される環状オレフィンとしては、具体的には、ビシクロ-2-ヘプテン誘導体 (ビシクロヘプト-2-エン誘導体)、トリシクロ-3-デセン誘導体、トリシクロ-3-ウンデセン誘導体、テトラシクロ-3-ドデセン誘導体、ペンタシクロ-4-ペンタデセン誘導体、ペンタシクロペンタデカジエン誘導体、ペンタシ

クロ-3-ペンタデセン誘導体、ペンタシクロ-3-ヘキサデセン誘導体、ペンタシクロ-4-ヘキサデセン誘導体、ヘキサシクロ-4-ヘプタデセン誘導体、ヘプタシクロ-5-エイコセン誘導体、ヘプタシクロ-4-エイコセン誘導体、ヘプタシクロ-5-ヘンエイコセン誘導体、オクタシクロ-5-ドコセン誘導体、ノナシクロ-5-ペンタコセン誘導体、ノナシクロ-6-ヘキサコセン誘導体、シクロペンタジエン-アセナフチレン付加物、1,4-メタノ-1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレン誘導体、1,4-メタノ-1,4,4a,5,10,10a-ヘキサヒドロアントラセン誘導体などが挙げられる。

【0154】

また、環状ポリエンとしては、具体的には、例えば、具体的には、例えば、5-エチリデン-2-ノボルネン、5-ビニル-2-ノボルネン、5-イソプロパニル-2-ノボルネン、ジシクロペンタジエン、および非共役トリエンまたはテトラエンなどが挙げられる。これらの中では、5-エチリデン-2-ノボルネン、ジシクロペンタジエンが好ましく用いられる。これらの環状ポリエン系化合物は、単独であるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

【0155】

なお、エチレンと組み合わせて用いられる、上記したような炭素数3～20の α -オレフィン、環状オレフィン、および環状ポリエン化合物のうち、 α -オレフィンが好ましく、特に1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどが好ましい。

(i)エチレン系共重合体〈B2〉中の各構成単位の含量

本発明で用いられるエチレン系共重合体〈B2〉は、エチレンから誘導される構成単位の含量が80～93モル%であり、特に好ましくは80～90モル%であり、一方、炭素数3～20の α -オレフィン、環状オレフィン、および環状ポリエン化合物から選ばれる少なくとも1つの化合物から誘導される構成単位の含量が7～20モル%、特に7～10モル%であることが好ましい。エチレン構成単位の含量が80モル%未満であると、成形性、外観が悪化する虞れがあり、一方、93モル%を超えるものであると柔軟性、低温耐衝撃性が悪化する虞れがあるためである。

【0156】

(ii)密度

本発明で用いられるエチレン系共重合体〈B2〉の密度は、 $0.870 \sim 0.895 \text{ g/cm}^3$ 、好ましくは $0.875 \sim 0.89 \text{ g/cm}^3$ の範囲にある。密度が 0.870 g/cm^3 未満であると耐熱性が充分でなくなる虞れがあり、一方、 0.895 g/cm^3 を超えるものであると柔軟性が悪化する虞れがあるためである。

【0157】

(iii)メルトフローレート(MFR)

本発明で用いられるエチレン系共重合体〈B2〉の 190°C 、 2.16 kg 荷重におけるメルトフローレートは、 $0.3 \sim 50 \text{ g/10分}$ 、好ましくは $0.5 \sim 20 \text{ g/10分}$ の範囲にある。MFRが $0.3/10分$ 未満であると成形性が悪化する虞れがあり、一方、 50 g/10分 を超えるものであるとブロッキングなどの問題が生じる虞れがあるためである。

【0158】

(iv)最大ピーク位置温度と密度

示差走査型熱量計(DSC)で測定した吸熱曲線における最大ピーク位置の温度(T_m)と密度(d)とが、 $T_m < 400 \times d - 250$ 、好ましくは、 $T_m < 450 \times d - 297$ 、より好ましくは、 $T_m < 500 \times d - 344$ 、さらに好ましくは、 $T_m < 550 \times d - 391$ で示される関係を満足している。

【0159】

この関係を満たしている場合、高剛性、高耐衝撃性という性能を発揮できるものとなる。

また本発明で用いられるエチレン・ α -オレフィン共重合体〈B2〉は、上記(i)～(iv)に加えて、室温における溶融張力(MT)と、 190°C 、 2.16 kg 荷重で測定したメルトフローレート(MFR)とが、 $MT \leq 2.2 \times MFR - 0.84$ である関係を満足していることが望ましい。

【0160】

さらに、本発明で用いられるエチレン・ α -オレフィン共重合体〈B2〉は、室温におけるn-デカン可溶成分量分率(W(重量%))と密度とが、

(a) $MFR \leq 10 \text{ g/10分}$ のとき、

$W < 80 \times \exp(-100(d - 0.88)) + 0.1$ 、好ましくは、

$W < 60 \times \exp(-100(d - 0.88)) + 0.1$ 、より好ましくは、

$W < 40 \times \exp(-100(d - 0.88)) + 0.1$

で示される関係を満たし、

(b) $MFR > 10 \text{ g/10分}$ のとき、

$W < 80 \times (MFR - 9)^{0.26} \times \exp(-100(d - 0.88)) + 0.1$

で示される関係を満たしていることがより好ましい。

エチレン系共重合体〈B2〉の製造方法

このようなエチレン系共重合体〈B2〉は、前述〈B1〉の場合と同様のメタロセン系触媒の存在下にエチレンと炭素数3～20の α -オレフィン、環状オレフィンまたは環状ポリエン化合物とから選ばれる少なくとも1つの化合物とを共重合させることによって製造することができる。

【0161】

用いられ得るメタロセン系触媒としては、例えば、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(エチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(n-プロピルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(n-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(n-ヘキシルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(メチル-n-プロピルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(メチル-n-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(ジメチル-n-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(n-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジブromid、ビス(n-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムメトキシクロリド、ビス(n-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムエトキシクロリド、ビス(n-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムブトキシクロリド、ビス(n-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムエトキシド、ビス(n-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムメチルクロリド、ビス(n-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、ビス(n-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムベンジルクロリド、ビス(n-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジベンジル、ビス(n-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムフ

エニルクロリド、ビス (n-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムハイドライドクロリドなどを例示することができる。なお、上記例示において、シクロペンタジエニル環の二置換体は1,2-および1,3-置換体を含む。また本発明では、上記のようなジルコニウム化合物において、ジルコニウム金属を、チタン金属またはハフニウム金属に置き換えたメタロセン化合物を用いることができる。

エチレン・ α -オレフィン共重合体組成物〈B〉の調製

前記したようにエチレン・ α -オレフィン系共重合体組成物〈B〉は、上記のような特性を有するエチレン・ α -オレフィン共重合体〈B 1〉を1～50重量%、好ましくは3～40重量%、より好ましくは3～30重量%、特に3～29重量%と、上記のような特性を有するエチレン系共重合体〈B 2〉を50～99重量%、好ましくは60～97重量%、より好ましくは70～97重量%、特に好ましくは71～97重量%と配合することにより調製される（なお、エチレン・ α -オレフィン共重合体〈B 1〉とエチレン系共重合体〈B 2〉との合計は100重量%である。）。

【0162】

ここで、エチレン・ α -オレフィン共重合体〈B 1〉の配合割合が1重量%未満であり、実質的にエチレン系共重合体〈B 2〉のみとなると、最終的に得られるプロピレン・ α -オレフィン共重合体組成物における

といった特性の改質効果が十分なものとならず、一方、エチレン・ α -オレフィン共重合体〈B 1〉の配合割合が50重量%を超えるものとなり、エチレン系共重合体〈B 2〉の配合量が極度に少なくなってくると、最終的に得られるプロピレン・ α -オレフィン共重合体組成物における、耐衝撃性と剛性と特性が低下すると共に、これらのバランスが悪くなり、また耐熱性、表面硬度といった特性も十分なものにならない虞れがあるためである。

【0163】

さらに、本発明で用いられるエチレン・ α -オレフィン共重合体〈B 1〉の密度 d_1 とエチレン系重合体〈B 2〉の密度 d_2 の比 (d_2/d_1) は、1.05以下であり好ましくは1.04以下であることが好ましい。

エチレン系重合体組成物の (d_2/d_1) が上記の範囲内にあると、透明性及び破

断伸びに優れ、さらにはプロピレン・ α -オレフィン共重合体と組み合わせた場合における改質剤としての性能に優れる。

【0164】

プロピレン・ α -オレフィン共重合体組成物

上記のようにして得られる本発明に係るエチレン・ α -オレフィン系共重合体組成物〈B〉は、プロピレンの耐衝撃性および柔軟性、透明性の改質剤として有用であり、本発明においては、前記したようなプロピレン・ α -オレフィン共重合体〈A〉に配合することで、所望の特性を有するプロピレン・ α -オレフィン共重合体組成物を得るものである。

【0165】

本発明に係るエチレン・ α -オレフィン共重合体組成物〈B〉を用いて、前記したプロピレン・ α -オレフィン共重合体〈A〉のようなポリプロピレン系樹脂を改質するには、上記エチレン・ α -オレフィン共重合体組成物から、押出成形または射出成形などにより、ペレットを成形し、このペレットを改質しようとする樹脂に溶融ブレンドすればよい。

【0166】

このような樹脂の改質方法では、押し出し機などの連続的に混練・排出する装置を使用することが好ましい。混練は排出しようとする樹脂の融点または軟化点以上、かつ400℃以下で行うことが望ましい。

このような本発明に係るプロピレン・ α -オレフィン共重合体組成物において、プロピレン・ α -オレフィン共重合体〈A〉とエチレン・ α -オレフィン系共重合体組成物〈B〉との配合割合は、プロピレン・ α -オレフィン共重合体〈A〉20～95重量%、好ましくは30～85重量%に対し、エチレン・ α -オレフィン系共重合体組成物〈B〉を5～80重量%、より好ましくは15～70重量%が適当である。改質剤としてのエチレン・ α -オレフィン系共重合体組成物〈B〉の配合割合が、上記範囲よりも低いものであると、柔軟性や耐衝撃性といった改質効果が十分なものとならず、一方、配合割合が上記範囲よりも高いものであると、剛性等のプロピレン・ α -オレフィン共重合体〈A〉が本来有する優れた特性を損なう虞があるためである。

【0167】

このように、エチレン・ α -オレフィン系共重合体組成物〈B〉を改質剤として用いると、プロピレン・ α -オレフィン共重合体〈A〉に所定量配合することで、ポリプロピレン系樹脂の耐熱性を保ったまま、柔軟性や透明性を改質することができる。

さらに、このようにして得られる本発明に係るプロピレン・ α -オレフィン共重合体組成物は、弾性率の温度依存性を3℃毎に測定しプロットしたとき、プロピレン・ α -オレフィン共重合体〈A〉のガラス転移温度に起因する減衰率($\tan \delta$)のピークと、前記エチレン・ α -オレフィン系共重合体組成物〈B〉のガラス転移温度に起因する減衰率($\tan \delta$)のピークとが存在し、かつ両ピークが分離していることが好ましい。なお、明確に2つのピークが現れる場合、すなわち、2つのピークの最高点同士の間には鞍部が存在する場合を「分離している」と判断する。このような「分離している」2つのピークを有するプロピレン系重合体組成物は、耐衝撃性および剛性が共に優れているものとなる。

【0168】

なお、このように明確な2つのピークが現れずに、ピークが「融合している」場合、このようなプロピレン系重合体組成物は、耐衝撃性および剛性が低下することがある。

本発明に係るプロピレン・ α -オレフィン共重合体組成物においては、上記のような各成分に加えて本発明の目的を損なわない範囲で、核剤、酸化防止剤、塩酸吸収剤、耐熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、滑剤、帯電防止剤、難燃剤、顔料、染料、分散剤、銅害防止剤、中和剤、発泡剤、可塑剤、気泡防止剤、架橋剤、過酸化物などの流れ性改良剤、ウェルド強度改良剤などの添加剤などを含有していてもよい。

【0169】

酸化防止剤としては、フェノール系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤、リン系酸化防止剤などを用いることができる。

フェノール系酸化防止剤としては、たとえば2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ステアリル(3,3-ジメチル-4-ヒドロキシベンジル)チオグリコレート、ス

テアリル- β - (4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルフェノール) プロピオネート、ジステアリル-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネート、2,4,6-トリス (3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシベンジルチオ) -1,3,5-トリアジン、ジステアリル (4-ヒドロキシ-3-メチル-5-tert-ブチルベンジル) マロネート、2,2'-メチレンビス (4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-メチレンビス (2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス [6- (1-メチルシクロヘキシル) p-クレゾール]、ビス [3,5-ビス [4-ヒドロキシ-3-tert-ブチルフェニル) ブチリックアシド] グリコールエステル、4,4'-ブチリデンビス (6-tert-ブチル-m-クレゾール)、1,1,3-トリス (2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル) ブタン、ビス [2-tert-ブチル-4-メチル-6- (2-ヒドロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルベンジル) フェニル] テレフタレート、1,3,5-トリス (2,6-ジメチル-3-ヒドロキシ-4-tert-ブチル) ベンジルイソシアヌレート、1,3,5-トリス (3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) -2,4,6-トリメチルベンゼン、テトラキス [メチレン-3- (3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタン、1,3,5-トリス (3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート、1,3,5-トリス [(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシエチル] イソシアヌレート、2-オクチルチオ-4,6-ジ (4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチル) フェノキシ-1,3,5-トリアジン、4,4'-チオビス (6-tert-ブチル-m-クレゾール) などのフェノール類および4,4'-ブチリデンビス (2-tert-ブチル-5-メチルフェノール) の炭酸オリゴエステル (たとえば重合度2~10) などの多価フェノール炭酸オリゴエステル類が挙げられる。

【0170】

硫黄系酸化防止剤としては、たとえばジラウリル-、ジミリスチル-、ジステアリル-などのジアルキルチオジプロピオネートおよびブチル-、オクチル-、ラウリル-、ステアリル-などのアルキルチオプロピオン酸の多価アルコール (たとえばグリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、トリスヒドロキシエチルイソシアヌレート) のエステル (例えばペンタエリスリトールテトララウリルチオプロピオネート) が挙げられる。

【 0 1 7 1 】

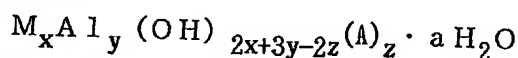
リン系酸化防止剤としては、たとえばトリオクチルホスファイト、トリラウリルホスファイト、トリデシルホスファイト、オクチル-ジフェニルホスファイト、トリス (2,4-ジ-tert-ブチルフェニル) ホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリス (ブトキシエチル) ホスファイト、トリス (ノニルフェニル) ホスファイト、ジステアarylペンタエリスリトールジホスファイト、テトラ (トリデシル) -1,1,3-トリス (2-メチル-5-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) ブタンジホスファイト、テトラ (C₁₂~C₁₅混合アルキル) -4,4'-イソプロピリデンジフェニルジホスファイト、テトラ (トリデシル) -4,4'-ブチリデンビス (3-メチル-6-tert-ブチルフェノール) ジホスファイト、トリス (3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) ホスファイト、トリス (モノ・ジ混合ノニルフェニル) ホスファイト、水素化-4,4'-イソプロピリデンジフェノールポリホスファイト、ビス (オクチルフェニル) ・ビス [4,4'-ブチリデンビス (3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)] ・1,6-ヘキサンジオールジホスファイト、フェニル・4,4'-イソプロピリデンジフェノール・ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス (2,4-ジ-tert-ブチルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス (2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイト、トリス [4,4'-イソプロピリデンビス (2-tert-ブチルフェノール)] ホスファイト、フェニル・ジイソデシルホスファイト、ジ (ノニルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイト、トリス (1,3-ジ-ステアロイルオキシイソプロピル) ホスファイト、4,4'-イソプロピリデンビス (2-tert-ブチルフェノール) ・ジ (ノニルフェニル) ホスファイト、9,10-ジ-ヒドロ-9-オキサ-9-オキサ-10-ホスファフェナンスレン-10-オキサイド、テトラキス (2,4-ジ-tert-ブチルフェニル) -4,4'-ビフェニレンジホスホナイトなどが挙げられる。

【 0 1 7 2 】

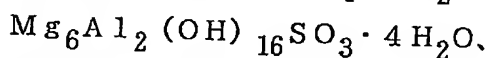
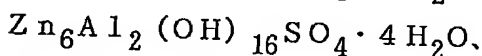
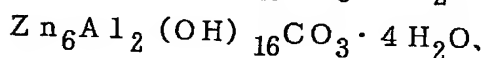
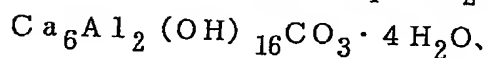
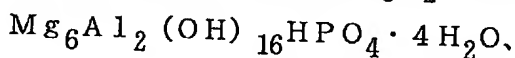
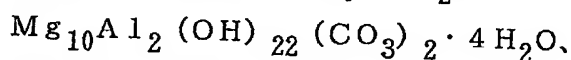
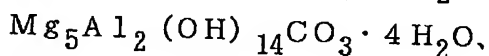
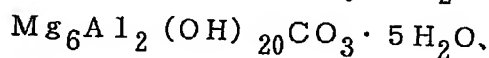
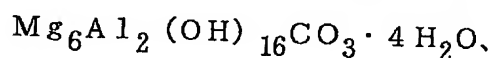
さらに他の酸化防止剤として、6-ヒドロキシクロマン誘導体たとえば α 、 β 、 γ 、 δ の各種トコフェロールあるいはこれらの混合物、2- (4-メチル-ペンタ-3-エニル) -6-ヒドロキシクロマンの2,5-ジメチル置換体、2,5,8-トリメチル置換体、2,5,7,8-テトラメチル置換体、2,2,7-トリメチル-5-tert-ブチル-6-ヒドロ

キシクロマン、2,2,5-トリメチル-7-tert-ブチル-6-ヒドロキシクロマン、2,2,5-トリメチル-6-tert-ブチル-6-ヒドロキシクロマン、2,2-ジメチル-5-tert-ブチル-6-ヒドロキシクロマンなどを用いることもできる。

また一般式



(MはMg、CaまたはZnであり、Aは水酸基以外のアニオンであり、x、y、zは正数、aは0または正数である)で示される複化合物、たとえば



$Mg_6 Al_2 (OH)_{12} CO_3 \cdot 3 H_2O$ などをたとえば塩酸吸収剤として用いることができる。

【0173】

光安定剤としては、たとえば2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン-2,2'-ジ-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノンなどのヒドロキシベンゾフェノン類、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-アミルフェニル)ベンゾトリアゾールなどのベンゾトリアゾール類、フェニルサリシレート、p-tert-ブチルフェニルサリシレート、2,4-ジ-tert-ブチルフェニル-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、ヘキサデシル-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエートな

どのベンゾエート類、2,2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノール)Ni塩、[2,2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノラート)]-n-ブチルアミンNi、(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ホスホン酸モノエチルエステルNi塩などのニッケル化合物類、 α -シアノ- β -メチル- β -(p-メトキシフェニル)アクリル酸メチルなどの置換アクリロニトリル類およびN'-2-エチルフェニル-N-エトキシ-5-tert-ブチルフェニルシュウ酸ジアミド、N-2-エチルフェニル-N'-2-エトキシフェニルシュウ酸ジアミドなどのシュウ酸ジアニリド類、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジン)セバシエート、ポリ[{(6-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)イミノ)-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル{4-(2,2,6,6-テトラメチルピペリジル)イミノ}ヘキサメチレン}、2-(4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチル-1-ピペリジル)エタノールとコハク酸ジメチルとの縮合物などのヒンダードアミン化合物が挙げられる。

【0174】

滑剤としては、たとえばパラフィンワックス、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックスなどの脂肪族炭化水素類、カプリン類、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、マーガリン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、ベヘニン酸などの高級脂肪酸類またはこれらの金属塩類(たとえばリチウム塩、カルシウム塩、ナトリウム塩、マグネシウム塩、カリウム塩)、パルミチルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコールなどの脂肪族アルコール類、カブロン類アミド、カプリル酸アミド、カプリン酸アミド、ラウリル酸アミド、ミリスチン酸アミド、パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミドなどの脂肪族アミド類、脂肪族とアルコールとのエステル類、フルオロアルキルカルボン酸またはその金属塩、フルオロアルキルスルホン酸金属塩などのフッ素化合物類が挙げられる。

【0175】

上記のような添加剤は、プロピレン・ α -オレフィン共重合体組成物100重量部に対して、0.0001重量部～10重量部の量で用いることができる。

本発明に係るプロピレン・ α -オレフィン共重合体組成物は、上記のような添加剤類を含有することによって、物性バランス、耐久性、塗装性、印刷性、耐傷付き性および成形加工性などが一層向上された成形体を形成することができる。

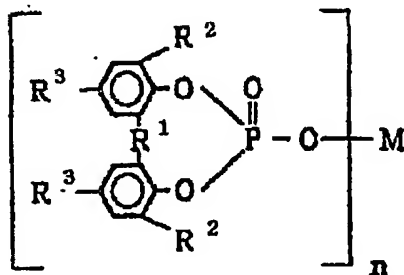
【0176】

また本発明に係るプロピレン・ α -オレフィン共重合体組成物は、上述のように核剤を含有していてもよい。

核剤としては、従来知られている種々の核剤が特に制限されることなく用いられるが、中でも下記に挙げる芳香族リン酸エステル塩、ジベンジリデンソルビトールなどの核剤が好ましい。

【0177】

【化19】



【0178】

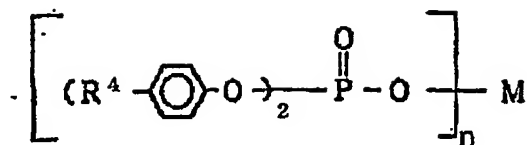
(式中、 R^1 は酸素、硫黄また炭素数1～10の炭化水素基であり、 R^2 、 R^3 は水素または炭素数1～10の炭化水素基であり、 R^2 、 R^3 は同種であっても異種であってもよく、 R^2 同士、 R^3 同士または R^2 と R^3 が結合して環状となっていてよく、Mは1～3価の金属原子であり、nは1～3の整数である。)

具体的には、ナトリウム-2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート、リチウム-2,2'-メチレン-ビス-(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート、リチウム-2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-2,2'-エチリデン-ビス(4-*i*-プロピル-6-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート、リチウム-2,2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート、リチウム-2,2'-メチレン-ビス(4-エチル-6-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート、カルシウム-ビス[2,2'-チオビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート]、カルシウム-ビス[2,2'-チオビス(4-エチル-6-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート]、カルシウム-ビス[2,2'-チオビ

ス- (4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート]、マグネシウム-ビス [2,2'-チオビス (4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート]、マグネシウム-ビス [2,2'-チオビス- (4-*t*-オクチルフェニル) フォスフェート]、ナトリウム-2,2'-ブチリデン-ビス (4,6-ジ-メチルフェニル) フォスフェート、ナトリウム-2,2'-ブチリデン-ビス (4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート、ナトリウム-2,2'-*t*-オクチルメチレン-ビス (4,6-ジ-メチルフェニル) フォスフェート、ナトリウム-2,2'-*t*-オクチルメチレン-ビス (4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート、カルシウム-ビス- (2,2'-メチレン-ビス (4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート)、マグネシウム-ビス [2,2'-メチレン-ビス (4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート]、バリウム-ビス [2,2'-メチレン-ビス (4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート]、ナトリウム-2,2'-メチレン-ビス (4-メチル-6-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート、ナトリウム-2,2'-メチレン-ビス (4-エチル-6-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート、ナトリウム (4,4'-ジメチル-5,6'-ジ-*t*-ブチル-2,2'-ビフェニル) フォスフェート、カルシウム-ビス [(4,4'-ジメチル-6,6'-ジ-*t*-ブチル-2,2'-ビフェニル) フォスフェート]、ナトリウム-2,2'-エチリデン-ビス (4-*m*-ブチル-6-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート、ナトリウム-2,2'-メチレン-ビス (4,6-ジ-メチルフェニル) フォスフェート、ナトリウム-2,2'-メチレン-ビス (4,6-ジ-エチルフェニル) フォスフェート、カリウム-2,2'-エチリデン-ビス (4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート、カルシウム-ビス [2,2'-エチリデン-ビス (4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート]、マグネシウム-ビス [2,2'-エチリデン-ビス (4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート]、バリウム-ビス [2,2'-エチリデン-ビス (4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート]、アルミニウム-トリス [2,2'-メチレン-ビス (4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート] およびアルミニウム-トリス [2,2'-エチリデン-ビス (4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート] およびこれらの組合せを例示することができる。これらのうちではナトリウム-2,2'-メチレン-ビス (4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスフェートが好ましい。

【0179】

【化20】



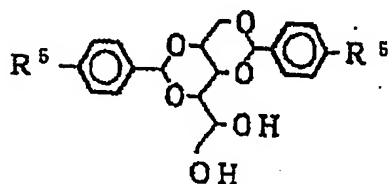
【0180】

(式中、 R^4 は水素または炭素数1～10の炭化水素基であり、Mは1～3価の金属原子であり、nは1～3の整数である。)

具体的には、ナトリウム-ビス(4-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート、ナトリウム-ビス(4-メチルフェニル) フォスフェート、ナトリウム-ビス(4-エチルフェニル) フォスフェート、ナトリウム-ビス(4-*i*-プロピルフェニル) フォスフェート、ナトリウム-ビス(4-*t*-オクチルフェニル) フォスフェート、カリウム-ビス(4-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート、カルシウム-ビス(4-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート、マグネシウム-ビス(4-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート、リチウム-ビス(4-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート、アルミニウム-ビス(4-*t*-ブチルフェニル) フォスフェートおよびこれらの組合せを例示することができる。これらのうちではナトリウム-ビス(4-*t*-ブチルフェニル) フォスフェートが好ましい。

【0181】

【化21】



【0182】

(式中、 R^5 は水素または炭素数1～10の炭化水素基である。)

具体的には、1,3,2,4-ジベンジリデンソルビトール、1,3-ベンジリデン-2,4-*p*-メチルベンジリデンソルビトール、1,3-ベンジリデン-2,4-*p*-エチルベンジリデンソルビトール、1,3-*p*-メチルベンジリデン-2,4-ベンジリデンソルビトール、1,3-*p*-エチルベンジリデン-2,4-ベンジリデンソルビトール、1,3-*p*-メチルベンジ

リデン-2,4-p-エチルベンジリデンソルビトール、1,3-p-エチルベンジリデン-2,4-p-メチルベンジリデンソルビトール、1,3,2,4-ジ (p-メチルベンジリデン) ソルビトール、1,3,2,4-ジ (p-エチルベンジリデン) ソルビトール、1,3,2,4-ジ (p-n-プロピルベンジリデン) ソルビトール、1,3,2,4-ジ (p-i-プロピルベンジリデン) ソルビトール、1,3,2,4-ジ (p-n-ブチルベンジリデン) ソルビトール、1,3,2,4-ジ (p-s-ブチルベンジリデン) ソルビトール、1,3,2,4-ジ (p-t-ブチルベンジリデン) ソルビトール、1,3,2,4-ジ (2',4'-ジメチルベンジリデン) ソルビトール、1,3,2,4-ジ (p-メトキシベンジリデン) ソルビトール、1,3,2,4-ジ (p-エトキシベンジリデン) ソルビトール、1,3-ベンジリデン-2,4-p-クロルベンジリデンソルビトール、1,3-p-クロルベンジリデン-2,4-ベンジリデンソルビトール、1,3-p-クロルベンジリデン-2,4-p-メチルベンジリデンソルビトール、1,3-p-クロルベンジリデン-2,4-p-エチルベンジリデンソルビトール、1,3-p-メチルベンジリデン-2,4-p-クロルベンジリデンソルビトール、1,3-p-エチルベンジリデン-2,4-p-クロルベンジリデンソルビトールおよび1,3,2,4-ジ (p-クロルベンジリデン) ソルビトールおよびこれらの組合せを例示することができる。これらのうちでは、1,3,2,4-ジベンジリデンソルビトール、1,3,2,4-ジ (p-メチルベンジリデン) ソルビトール、1,3,2,4-ジ (p-エチルベンジリデン) ソルビトール、1,3-p-クロルベンジリデン-2,4-p-メチルベンジリデンソルビトール、1,3,2,4-ジ (p-クロルベンジリデン) ソルビトールおよびこれらの組合せが好ましい。

【 0 1 8 3 】

さらに核剤としては、芳香族カルボン酸の金属塩、脂肪族カルボン酸の金属塩を用いることができ、具体的には、安息香酸アルミニウム塩、p-t-ブチル安息香酸アルミニウム塩、アジピン酸ナトリウム、チオフェネカルボン酸ナトリウム、ピローレカルボン酸ナトリウムなどが挙げられる。

またタルクなどの無機化合物を核剤として用いることもできる。

【 0 1 8 4 】

上記のような核剤は、プロピレン・ α -オレフィン共重合体 < A > 1 0 0 重量部当り 0 . 0 0 1 ~ 1 0 重量部、好ましくは 0 . 0 1 ~ 5 重量部、特に好ましくは 0 . 1 ~ 3 重量部の量で組成物中に含有されていてもよい。

上記のような核剤を含有していると、プロピレン・ α -オレフィン共重合体組成物の結晶化速度が向上され、結晶化時に結晶粒子を微細化することができるとともに、より高速で成形することができる。

【0185】

本発明に係るプロピレン系重合体組成物は、押出成形、射出成形、インフレーション成形、カレンダー成形などの成形方法により、フィルム、シート、パイプなどの各種成形品に成形することができる。得られた成形品は、歪み回復性などにも優れている。

成形体

上記のような本発明に係る軟質ポリプロピレン系重合体組成物は、従来公知のポリオレフィン用途に広く用いることができ、例えばシート、未延伸または延伸フィルム、フィラメントなどを含む種々の形状の成形体に成形して利用することができる。

【0186】

成形体として具体的には、押出成形、射出成形、インフレーション成形、ブロー成形、押出ブロー成形、射出ブロー成形、プレス成形、真空成形、カレンダー成形、発泡成形などの公知の熱成形方法により得られる成形体が挙げられる。

以下に数例挙げて成形体を説明する。

本発明に係る成形体がたとえば押出成形体である場合、その形状および製品種類は特に限定されないが、たとえばシート、フィルム（未延伸）、パイプないしチューブ、ホース、電線被覆、フィラメントなどが挙げられ、特にシート、フィルム、フィラメントなどが好ましい。

【0187】

ポリプロピレン系組成物を押出成形する際には、従来公知の押出装置および成形条件を採用することができ、たとえば単軸スクリュウ押出機、混練押出機、ラム押出機、ギヤ押出機などを用いて、溶融したシンジオタクティックポリプロピレン組成物をTダイなどから押出すことによりシートまたはフィルム（未延伸）などに成形することができる。

【0188】

延伸フィルムは、上記のような押出シートまたは押出フィルム（未延伸）を、たとえばテンター法（縦横延伸、横縦延伸）、同時二軸延伸法、一軸延伸法などの公知の延伸方法により延伸して得ることができる。

シートまたは未延伸フィルムを延伸する際の延伸倍率は、二軸延伸の場合には通常 20～70 倍程度、また一軸延伸の場合には通常 2～10 倍程度である。延伸によって、厚み 5～200 μm 程度の延伸フィルムを得ることが望ましい。

【0189】

また、フィルム状成形体として、インフレーションフィルムを製造することもできる。本発明に係るポリプロピレン系組成物をインフレーション成形するとドロダウニングが生じにくい。

上記のような本発明に係るポリプロピレン系組成物からなるシートおよびフィルム成形体は、帯電しにくく、引張弾性率などの柔軟性、耐熱性、耐傷付き性、成形性、耐熱老化性、透明性、透視性、光沢、剛性、防湿性およびガスバリアー性に優れており、包装用フィルムなどとして幅広く用いることができる。特に防湿性に優れるため、薬品の錠剤、カプセルなどの包装に用いられるプレススルーパック（pressthrough pack）などに好適に用いられる。また、このようなシートを重ね合わせ、所定部位をヒートシール、高周波誘導加熱等によって接合することによって袋状体とすることによって、ガスバリアー性、透明性等に優れた医療用バッグ、特に輸液用バッグとして好適なものを得ることができる。

【0190】

フィラメントは、たとえば溶融したポリプロピレン系組成物を、紡糸口金を通して押出すことにより製造することができる。このようにして得られたフィラメントを、さらに延伸してもよい。この延伸は、フィラメントの少なくとも一軸方向が分子配向する程度に行なえばよく、通常 5～10 倍程度の倍率で行なうことが望ましい。本発明に係る軟質シンジオタクティックポリプロピレン系組成物からなるフィラメントは帯電しにくく、また透明性、柔軟性、耐熱性および耐衝撃性に優れている。

【0191】

射出成形体は、従来公知の射出成形装置を用いて公知の条件を採用して、ポリ

プロピレン系組成物を種々の形状に射出成形して製造することができる。本発明に係るポリプロピレン系組成物からなる射出成形体は帯電しにくく、柔軟性、耐熱性、耐衝撃性、透明性、表面光沢、耐薬品性、耐磨耗性などに優れており、衣装ケース、雑貨用途、自動車表皮材、医療用容器などの容器体など幅広く用いることができる。

【0192】

ブロー成形体は、従来公知のブロー成形装置を用いて公知の条件を採用して、ポリプロピレン系組成物をブロー成形することにより製造することができる。

たとえば押出ブロー成形では、上記ポリプロピレン系組成物を樹脂温度100℃～300℃の溶融状態でダイより押出してチューブ状バリソンを形成し、次いでバリソンを所望形状の金型中に保持した後空気を吹き込み、樹脂温度130℃～300℃で金型に装着することにより中空成形体を製造することができる。延伸（ブロー）倍率は、横方向に1.5～5倍程度であることが望ましい。

【0193】

また、射出ブロー成形では、上記ポリプロピレン系組成物を樹脂温度100℃～300℃でバリソン金型に射出してバリソンを成形し、次いでバリソンを所望形状の金型中に保持した後空気を吹き込み、樹脂温度120℃～300℃で金型に装着することにより中空成形体を製造することができる。

延伸（ブロー）倍率は、縦方向に1.1～1.8倍、横方向に1.3～2.5倍であることが望ましい。

【0194】

本発明に係るポリプロピレン系組成物からなるブロー成形体は、透明性、柔軟性、耐熱性および耐傷付き性に優れるとともに成形性にも優れている。

プレス成形体としてはモールドスタンピング成形体が挙げられ、たとえば基材と表皮材とを同時にプレス成形して両者を複合一体化成形（モールドスタンピング成形）する際の基材を本発明に係るポリプロピレン系組成物で形成することができる。

【0195】

このようなモールドスタンピング成形体としては、具体的には、ドアトリム

、リアーパッケージトリム、シートバックガーニッシュ、インストルメントパネルなどの自動車用内装材が挙げられる。

本発明に係るポリプロピレン系組成物からなるプレス成形体は帯電しにくく、柔軟性、耐熱性、透明性、耐傷付き性、耐熱老化性、表面光沢、耐薬品性、耐磨耗性などに優れている。

【0196】

【発明の効果】

本発明のプロピレン系重合体組成物は、特定のプロピレン・ α -オレフィン系重合体とエチレン・ α -オレフィン系共重合体組成物とからなるため、ポリプロピレン系樹脂材における、柔軟性と耐熱性と耐衝撃性のバランスを向上させることが可能である。

【0197】

【実施例】

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれら実施例に何ら限定されるものではない。

なお、各樹脂成分の物性は以下のようにして評価した。

1. エチレン・ α -オレフィン共重合体〈B1〉の物性

【密度】

190℃、2.16kg荷重におけるMFR測定後のストランドを、120℃で1時間熱処理し、1時間かけて室温まで徐冷したのち、密度勾配管法により測定した。

【 α -オレフィン含量、 $T_{\alpha\beta}/T_{\alpha\alpha}$ 、B値】

^{13}C -NMRスペクトルによって決定した。

【極限粘度 $[\eta]$ 】

135℃、デカリン中で測定した。

【 M_w/M_n 】

GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）を用い、オルトジクロロベンゼン溶媒で、140℃で測定した。

【 MFR_{10}/MFR_2 】

ASTM D-1238に準拠し、190℃における10kg荷重でのMFR₁₀と、2.16kg荷重でのMFR₂とを測定し、比を算出した。この比が大きいと、ポリマーの熔融時の流動性が優れていることを示し、すなわち加工性が高い。

〔ガラス転移温度〕

常温から30℃/分で200℃まで昇温した後、5分間保持し、10℃/分で-150℃まで降温し、次いで10℃/分で昇温する際の吸熱曲線から求めた。

〔結晶化度〕

DSC測定時の吸熱ピークから、単位重さ当たりの融解熱量を求め、これをポリエチレンの結晶の融解熱量70cal/gで除して求めた。

2.エチレン系重合体〈B2〉、プロピレン系重合体〈A〉の物性

〔密度〕

190℃、2.16kg荷重におけるMFR測定後のストランドを、120℃で1時間熱処理し、1時間かけて室温まで徐冷したのち、密度勾配管法により測定した。

〔α-オレフィン含量、〕

¹³C-NMRスペクトルによって決定した。

〔熔融張力 (MT) 〕

熔融したポリマーを一定速度で延伸したときの応力を測定することにより決定される。重合体の造粒ペレットを測定試料とし、東洋精機製作所製、MT測定器を用い、樹脂温度190℃、押出速度15mm/分、巻き取り速度10～20m/分、ノズル径2.09mmφ、ノズル長さ8mmの条件で測定した。

〔MFR〕

ASTM D-1238に準拠し、エチレン系は190℃、プロピレン系は230℃における2.16kg荷重でのMFRを測定した。

〔軟化点 (T_m) 〕

DSCの吸熱曲線を求め、最大ピーク位置の温度をT_mとする。測定は、試料をアルミパンに詰め、10℃/分で200℃まで昇温し、200℃で5分間保持したのち、20℃/分で室温まで降温し、ついで10℃/分で昇温する際の吸熱曲線より求めた。

3. エチレン・ α -オレフィン共重合体組成物〈B〉、プロピレン・ α -オレフィン共重合体組成物の物性

[曲げ弾性率 (FM)] ASTM D790に準拠

試験片 12.7 (幅) \times 3.2 (厚さ) \times 127 mm (長さ)

スパン間 64 mm

曲げ速度 20 mm/分

[引っ張り弾性率] JIS K6301に準拠

スパン間: 30 mm、

温度 23℃

引張速度 30 mm/min

[アイゾット衝撃強度 (IZ)] ASTM D256に準拠

温度 -10℃

試験片 12.7 (幅) \times 6.4 (厚さ) \times 64 (長さ) mm

ノッチは機械加工

[ヘイズ(%)]

日本電色工業 (株) 製のデジタル濁度計「NDH-20D」にて、測定した。

【0198】

温度 23℃

試験片 80.0 (幅) \times 1.0 (厚さ) \times 80 (長さ) mm

[JIS A 硬度] JIS K 7215に準拠、プレス成形にて作製した。

試験片 35 (縦) \times 35 (横) \times 3 (厚さ) mm

温度 23℃

[針侵入温度 (℃)] JIS K 7196に準拠し、プレス成形にて作製した。

【0199】

試験片 10 (縦) \times 10 (横) \times 2 (厚さ) mm

昇温速度 5℃/min、1.8 mm ϕ の平面圧子

荷重 2 kg/cm²

の条件にてTMA曲線より、針進入温度 (℃) を求めた。

[粘弾性]

レオメトリックス社製のRDSIIを用いて62.5rad/secの周波数で-80～50℃までの動的粘弾性の温度依存性を測定し、ポリプロピレン系重合体[C]のガラス転移温度に起因する減衰率($\tan \delta$)のピークと、エチレン・ α -オレフィン共重合体組成物のガラス転移温度に起因する減衰率($\tan \delta$)のピークとが分離しているか融合しているか判断した。

【0200】

【製造例】

充分窒素置換した容量2リットルの攪拌機付きSUS製オートクレーブに、23℃でヘキサン845mlを挿入した。このオートクレーブに、攪拌機を回し、かつ氷水で冷却しながら1-ブテン 155ミリリットルを挿入した。次に、オートクレーブを内温60℃まで加熱し、さらに、全圧が8kgとなるようにエチレンで加圧した。オートクレーブの内圧が8kgになったところで、トリイソブチルアルミニウム(TIBA)の1.0mM/mlデカン溶液を1.0ml窒素で圧入した。続いて、予め調製しておいた、メチルアルミノキサンをAl換算で0.3mM、rac-ジメチルシリレン-ビス[1-(2-メチル-4-フェニル-インデニル)]ジルコニウムジクロリドを0.001mMの量で含むトルエン溶液0.3mlのトルエン溶液を、窒素でオートクレーブに圧入し、重合を開始した。

【0201】

その後30分間、オートクレーブを内温60℃になるように温度調整し、かつ圧力が8kgとなるように直接的にエチレンの供給を行った。重合開始30分後、オートクレーブにポンプでメタノール5mlを挿入し重合を停止し、オートクレーブを大気圧まで脱圧した。反応溶液に2lのアセトンで攪拌しながら注いだ。

得られた溶媒を含むゴム鞠状の重合体を130℃、13時間、600torrで乾燥したところ、1-ブテンを39mmol含むエチレン・1-ブテン共重合体47gが得られた。

【0202】

得られたエチレン・1-ブテン共重合体(B-1-1)の基本特性を表2に示す。また、モノマーの種類、仕込み量を変えた以外は同様にして、エチレン・ α -オレフィン共重合体(B-1-2)～(B-1-4)を得た。また、エチレン系重合体(B-2-1)～(B-2

-4)も同様にして得た。

得られたエチレン・ α -オレフィン共重合体(B-1-2)～(B-1-4)の基本特性をエチレン系重合体(B-2-1)～(B-2-4)の特性と併せて表2に示す。

【0203】

【表2】

共重合体	B-1-1	B-1-2	B-1-3	B-1-4	B-2-1	B-2-2	B-2-3	B-2-4
α -オレフィン種	1-ブテン	1-ヘキセン	1-オクテン	1-ドデセン	1-ブテン	1-オクテン	1-ブテン	1-ヘキセン
α -オレフィン含量(mol%)	39	34	34	64	16	16	10	4.8
エチレン含量(mol%)	61	66	66	36	84	84	90	95.2
密度(g/cm ³)	0.86	0.855	0.855	0.861	0.872	0.873	0.89	0.908
[η]	2.3	2.2	2.1	2.2	1.4	1.4	1.4	1.4
Mw/Mn	2.4	2.3	2.3	2.5				
MFR(g/10min)					4.1	4.3	4.2	1.7
MFR10/MFR2	10.2	9.9	9.6	10.5				
MT(g)					0.5	0.4	0.5	1.2
Tg(°C)	-64	-68	-69	-59	-59	-62	-53	—
結晶化度(%)	0	0	0	0				
Tm(°C)					56	64	84	94
400×d-250					99	99	106	113
T $\alpha\beta$ /T $\alpha\alpha$	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
B値	1.11	1.07	1.08	1	1.03	1.04	1	1

【0204】

一方、プロピレン・ α -オレフィン共重合体〈A〉としては、従来公知の固体状チタン触媒を用いて得られた、極限粘度[η]が2.0dl/gで、 α -オレフィンとしてエチレンから導かれる単位を3.4モル%、ブテン-1から導かれる単位を2.9モル%含有し、融点が130℃、マイクロアイソタクチシティが0.97、分子量分布Mw/Mnが4.1、Tgが-19℃であるプロピレン・エチレン・ブテンランダム共重合体(A-1)を用意した。

この本発明に用いたプロピレン・エチレン・ブテンランダム共重合体(A-1)の性状を表3に示す。

【0205】

【表 3】

	A-1	
ポリプロピレン種	ポリプロピレンランダム共重合体	
MFR(g/10min)	6.4	
α -オレフィン種	エチレン	ブテン-1
α -オレフィン含量(mol%)	3.4	2.9
T _m (°C)	130	
M _w /M _n	4.1	
T _g (°C)	-19	
[η]	2.0	
マイクロアイソタクチシティ	0.97	

【0206】

【実施例 1】

エチレン・1-ブテン共重合体(B-1-1)20重量%と、エチレン系共重合体(B-2-1)80重量%をラボプラストミル(東洋精機社製)を用いて60rpm、200℃で5分間混練し、ペレット化して、エチレン・1-ブテン共重合体/エチレン系共重合体ブレンドペレットを得た。得られたブレンドペレットについて、引っ張り弾性率、JIS A硬度の評価を行った。

結果を表4に示す。

【0207】

【実施例 2~5】

表4に示すような配合で、実施例1と同様に引っ張り弾性率とJIS A硬度の評価を行った。

結果を表4に示す。

【0208】

【比較例 1~2】

表4に示すような配合で、実施例1と同様に引っ張り弾性率とJIS A硬度の評価を行った。結果を表4に示す。

【0209】

【表 4】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2
	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	B-7
B-1-1	20	20	20			20	
B-1-2				20			
B-1-3					20		
B-1-4							20
B-2-1	80						
B-2-2		80		80	80		80
B-2-3			80				
B-2-4						80	
密度比(d2/d1)	1.01	1.02	1.03	1.02	1.02	1.06	1.01
引張弾性率(Mpa)	3.6	3.8	15.1	3.2	3.3	20.3	1.5
JISA 硬度	54	56	73	54	54	77	45

【0 2 1 0】

【実施例 6】

実施例 1 で得られたエチレン・1-ブテン共重合体組成物 (B-1) ペレット 40 重量%に、プロピレン・エチレンランダム共重合体 (A-1) 60 重量%、安定剤としてステアリン酸カルシウムを 0.1 重量%、イルガノックス 1010 を 0.1 重量%、イルガノックス 168 を 0.1 重量%加え、二軸押し出し機を用いて、200℃で溶融混練し、ペレット化した。得られたペレットを東芝機械製 55t 射出成形機を用いてシリンダー温度 200℃、金型温度 40℃で射出成形し、物性を評価した。ただし、ヘイズ、TMA、粘弾性の評価については 200℃でプレス成形した試験片を用いて評価した。結果を表 5 に示す。

【0 2 1 1】

【実施例 7】

α -オレフィンの含量が異なるエチレン・ α -オレフィン共重合体組成物 (B-2) を使用した以外は実施例 6 と同様にしてペレットを成形し、評価した。結果を表 5 に示す。

【0 2 1 2】

【実施例 8】

α -オレフィン種および含量の異なるエチレン・ α -オレフィン共重合体組成物 (B-3) を使用した以外は実施例 6 と同様にしてペレットを成形し、評価した。結果を表 5 に示す。

【 0 2 1 3 】

【実施例 9】

α -オレフィン種および含量の異なるエチレン・ α -オレフィン共重合体組成物 (B-4) を使用した以外は実施例 6 と同様にしてペレットを成形し、評価した。結果を表 5 に示す。

【 0 2 1 4 】

【実施例 1 0】

α -オレフィン種および含量の異なるエチレン・ α -オレフィン共重合体組成物 (B-5) を使用した以外は実施例 6 と同様にしてペレットを成形し、評価した。結果を表 5 に示す。

【 0 2 1 5 】

【比較例 3】

α -オレフィン種および含量の異なるエチレン・ α -オレフィン共重合体組成物 (B-6) を使用した以外は実施例 6 と同様にしてペレットを成形し、評価した。結果を表 5 に示す。

【 0 2 1 6 】

【比較例 4】

α -オレフィン種および含量の異なるエチレン・ α -オレフィン共重合体組成物 (B-7) を使用した以外は実施例 6 と同様にしてペレットを成形し、評価した。結果を表 5 に示す。

【 0 2 1 7 】

【比較例 5】

エチレン・ α -オレフィン系共重合体組成物 < B > の代わりにエチレン・ α -オレフィン共重合体 (B-1-1) を使用した以外は実施例 6 と同様にしてペレットを成形し、評価した。結果を表 5 に示す。

【 0 2 1 8 】

【表 5】

		実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	比較例 3	比較例 4	比較例 5
ポリブチレン ランダム共重合体	A-1	60	60	60	60	60	60	60	60
エチレン・α-オレフィン 共重合体組成物	B-1	40							
	B-2		40						
	B-3			40					
	B-4				40				
	B-5					40			
	B-6						40		
	B-7							40	
エチレン・α-オレフィン 共重合体	B-1-1								40
FM(Mpa)		370	380	400	360	350	500	310	290
ヘイズ		25	22	18	23	24	39	20	17
IZ(J/m)(-10℃)		NB	NB	NB	NB	NB	340	NB	NB
TMA(℃)		120	120	120	120	120	120	105	100
Tan δ ピーク		分離	分離	分離	分離	分離	分離	融合	融合

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 柔軟性と、耐熱性、耐衝撃性をバランスよく改質したプロピレン系重合体組成物を提供する。

【解決手段】

(a) 特定物性のプロピレン系重合体〈A〉20～95重量%と、

(b) 特定物性のエチレン・ α -オレフィン共重合体〈B1〉および特定物性のエチレン系共重合体〈B2〉からなる組成物〈B〉であって、当該組成物総量を100重量%とした場合に、(B1)が1～50重量%、(B2)が50～99重量%の割合で配合されてなるエチレン・ α -オレフィン系共重合体組成物〈B〉5～80重量%と

からなることを特徴とするプロピレン・ α -オレフィン共重合体組成物。

【選択図】 なし

特2000-226632

出願人履歴情報

識別番号 [000005887]

1. 変更年月日 1997年10月 1日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
氏 名 三井化学株式会社